

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/45665 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: **A61K 7/06**,  
7/48, 7/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13959

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. November 2001 (29.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 61 420.5 9. Dezember 2000 (09.12.2000) DE

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEEN, Astrid**  
[DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkrath (DE). **HOLLEN-  
BERG, Detlef** [DE/DE]; Flöderweg 31, 40699 Erkrath  
(DE). **HÖFFKES, Horst** [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse  
113, 40595 Düsseldorf (DE). **BRABÄNDER, Oliver**  
[DE/DE]; Heiderhöfen 125, 46049 Oberhausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN** [DE/DE]; Henkestrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/45665 A1

(54) Title: NOVEL USE OF POLYHYDROXY COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: NEUE VERWENDUNG VON POLYHYDROXYVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The restructuring of fibres, especially keratin fibres, is significantly improved by the use of polyhydroxy compounds.

(57) Zusammenfassung: Durch die Verwendung von Polyhydroxyverbindungen wird die Restrukturierung von Fasern, insbesondere keratinischen Fasern, deutlich verbessert.

### **„Neue Verwendung von Polyhydroxyverbindungen“**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyhydroxyverbindungen zur Restrukturierung von keratinischen Fasern sowie als ein Bestandteil einer Wirkstoffkombination und die Verwendung der Wirkstoffkombination in Haut- und Haarbehandlungsmitteln, vorzugsweise in Haarpflegemitteln.

Die kosmetische Behandlung von Haut und Haaren ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. So wird menschliches Haar heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich zwar durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin

direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbausbildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Schädigungsgrades aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintritt.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse

häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

Nicht zuletzt durch die starke Beanspruchung der Haare, beispielsweise durch das Färben oder Dauerwellen als auch durch die Reinigung der Haare mit Shampoos und durch Umweltbelastungen, nimmt die Bedeutung von Pflegeprodukten mit möglichst langanhaltender Wirkung zu. Derartige Pflegemittel beeinflussen die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare. So können anschließend an solche Behandlungen beispielsweise die Naß- und Trockenkämmbarkeit des Haares, der Halt und die Fülle des Haares optimiert sein oder die Haare vor einer erhöhten Splißrate geschützt sein.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung die Kämmbarkeit, der Halt und die Fülle der Haare verbessert und die Splißrate verringert.

Weiterhin wurden in jüngster Zeit sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch Verbraucher, zu verringern.

Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Reinigung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

Die zur Verfügung stehenden Wirkstoffe sowohl für separate Nachbehandlungsmittel als auch für Kombinationspräparate wirken im allgemeinen bevorzugt an der Haaroberfläche. So sind Haarpflegemittel bekannt, welche dem Haar Glanz, Halt, Fülle, bessere Naß- oder Trockenkämmbarkeiten verleihen oder dem Spliß vorbeugen. Genauso bedeutend wie das äußere Erscheinungsbild der Haare ist jedoch der innere strukturelle Zusammenhalt der

Haarfasern, der insbesondere bei oxidativen und reduktiven Prozessen wie Färbung und Dauerwellen stark beeinflußt werden kann.

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf nach Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen für kosmetische Mittel mit guten pflegenden Eigenschaften und guter biologischer Abbaubarkeit. Insbesondere in farbstoff- und/oder elektrolythaltigen Formulierungen besteht Bedarf an zusätzlichen pflegenden Wirkstoffen, die sich problemlos in bekannte Formulierungen einarbeiten lassen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch den Einsatz von Polyhydroxyverbindungen als Wirkstoffe die innere Struktur von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, signifikant restrukturiert werden kann. Unter Strukturstärkung, also Restrukturierung im Sinne der Erfindung, ist eine Verringerung der durch verschiedenartigste Einflüsse entstandenen Schädigungen keratinischer Fasern zu verstehen. Hierbei spielt beispielsweise die Wiederherstellung der natürlichen Festigkeit eine wesentliche Rolle. Restrukturierte Fasern zeichnen sich beispielsweise durch einen verbesserten Glanz, durch einen verbesserten Griff und durch eine leichtere Kämmbarkeit aus. Zusätzlich weisen sie eine optimierte Festigkeit und Elastizität auf. Eine erfolgreiche Restrukturierung läßt sich physikalisch als Schmelzpunktserhöhung im Vergleich zur geschädigten Faser nachweisen. Je höher der Schmelzpunkt des Haares ist, desto fester ist die Struktur der Faser. Eine genaue Beschreibung der Bestimmung des Schmelzbereiches von Haaren findet sich in der DE 196 173 95 A1.

Polyhydroxyverbindungen sind bereits seit langem bekannt und werden in den unterschiedlichsten technischen Anwendungen eingesetzt. So ist beispielsweise die Verwendung von Glucose als Strukturant zur Erhöhung der Trockenkämmbarkeit von feinem Haar bekannt (Manuskript von H. Hensen und J. Kahre zur Fortbildungsveranstaltung der deutschen Gesellschaft für angewandte und wissenschaftliche Kosmetik 1998 in Aachen). Weitere Polyhydroxyverbindungen wie Cellulosederivate werden zur Reduzierung der Naß- und Trockenkämmarbeiten eingesetzt. Zur Einstellung von Viskositäten in kosmetischen Mitteln werden

beispielsweise Xanthane verwendet. Diole und Triole wie Glykol, Glycerin, Propandiole etc. werden als Feuchtigkeitsspende (siehe hierzu A. Domsch, "Die kosmetischen Präparate", 4. Auflage, 1992, Band II, Seite 8 folgende, Verlag für die chemische Industrie, H. Ziolkowsky, Augsburg) oder Penetrationshilfsmittel vielfach verwendet. In der EP 0 287 876 B1 wird eine Wirkstoffkombination aus Panthenol und Mono- oder Disacchariden als Haar regenerierende Zubereitung offenbart. Hinweise auf eine Restrukturierung des Haares im Sinne der vorliegenden Erfindung finden sich jedoch in keiner der aufgeführten Schriften.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kosmetische Mittel enthaltend Polyhydroxyverbindungen (A) als Wirkstoffe zur Restrukturierung von Fasern.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Unter Polyhydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung werden alle Substanzen verstanden, welche die Definition in Römpp's Lexikon der Chemie, Version 2.0 der CD – ROM Ausgabe von 1999, Verlag Georg Thieme, erfüllen. Demnach sind unter Polyhydroxyverbindungen organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxygruppen zu verstehen. Insbesondere sind im Sinne der vorliegenden Erfindung hierunter zu verstehen:

- Polyole mit mindestens zwei Hydroxygruppen, wie beispielsweise Trimethylolpropan,
- Kohlenhydrate, Zuckeralkohole und Zucker sowie deren Salze,
  - insbesondere Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide und Oligosaccharide, wobei diese auch in Form von Aldosen, Ketosen und/oder Lactosen, sowie geschützt durch übliche und in der Literatur bekannte –OH – und –NH – Schutzgruppen, wie beispielsweise die Triflatgruppe, die Trimethylsilylgruppe oder Acylgruppen sowie weiterhin in Form der Methylether und als Phosphatester, vorliegen können,
- Aminodesoxyzucker, Desoxyzucker, Thiozucker, wobei diese auch in Form von Aldosen, Ketosen und/oder Lactosen, sowie geschützt durch übliche und in der

Literatur bekannte -OH - und -NH - Schutzgruppen, wie beispielsweise die Triflatgruppe, die Trimethylsilylgruppe oder Acylgruppen sowie weiterhin in Form der Methylether und als Phosphatester, vorliegen können,

Ganz besonders bevorzugt sind hierunter Monosaccharide mit 3 bis 8 C - Atomen, wie beispielsweise Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen und Octosen, wobei diese auch in Form von Aldosen, Ketosen und/oder Lactosen sowie geschützt durch übliche und in der Literatur bekannte -OH - und -NH - Schutzgruppen, wie beispielsweise die Triflatgruppe, die Trimethylsilylgruppe oder Acylgruppen sowie weiterhin in Form der Methylether und als Phosphatester, vorliegen können,

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugt Oligosaccharide mit bis zu 50 Monomereinheiten, wobei diese auch in Form von Aldosen, Ketosen und/oder Lactosen sowie geschützt durch übliche und in der Literatur bekannte -OH - und -NH - Schutzgruppen, wie beispielsweise die Triflatgruppe, die Trimethylsilylgruppe oder Acylgruppen sowie weiterhin in Form der Methylether und als Phosphatester, vorliegen können.

Beispielhaft für die erfindungsgemäßen Polyole seien erwähnt Sorbit, Inosit, Mannit, Tetrit, Pentit, Hexit, Threitol, Erythrit, Adonit, Arabitol, Xylitol, Dulcitol, Erythrose, Threose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Glucose, Galactose, Mannose, Allose, Altrose, Gulose, Idose, Talose, Fructose, Sorbose, Psicose, Tegtose, Desoxyribose, Glucosamin, Galaktosamin, Rhamnose, Digitoxose, Thioglucose, Saccharose, Lactose, Trehalose, Maltose, Cellobiose, Melibiose, Gestiose, Rutinose, Raffinose sowie Cellotriose. Weiterhin sei auf die einschlägige Fachliteratur wie beispielsweise Beyer-Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 19. Auflage, Abschnitt III, Seiten 393 und folgende verwiesen.

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre alle isomeren Formen, wie cis - trans - Isomere, Diastereomere, Epimere, Anomere und chirale Isomere.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung aus mehreren Wirkstoffen (A) einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (A) sind in den Mitteln in Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 Gew.% bis zu 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 Gew.% bis zu 10 Gew.% enthalten.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann es bevorzugt sein, den strukturgebenden Wirkstoff (A) direkt in Färbe- oder Tönungsmittel einzuarbeiten, das bedeutet, den erfindungsgemäßen Wirkstoff (A) in Kombination mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten einzusetzen.

Als solche können Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- (B1) und Kuppler-Typ (B2), natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe (C) und Vorstufen natürlicher Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ (B1) werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-



Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ (B2) werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol, o-Aminophenol und dessen Derivate, m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol, Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcin-monomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol, Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,

Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin, Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin, Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, Indolinderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikaminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-

dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin sowie N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und  $\omega$ -Aminocarbonsäuren. Unter den  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe und die Vorstufen naturalogener Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali-

oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von  $\omega$ -Aminosäuren wie  $\omega$ -Aminocapronsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme verwendet werden, die Elektronen aus geeigneten Entwickler-komponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das

Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Weiterhin kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) durch Fettstoffe (D) weiter gesteigert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wäßriger Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren (D1) können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. Bevorzugt beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sein können.

Als Fettalkohole (D2) können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit  $C_6 - C_{30}$ , bevorzugt  $C_{10} - C_{22}$ - und ganz besonders bevorzugt  $C_{12} - C_{22}$ - Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecanol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß

einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol®, z.B. Stenol® 1618 oder Lanette®, z.B. Lanette® O oder Lorol®, z.B. Lorol® C8, Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, z.B. Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 oder Isocarb® 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona®, White Swan®, Coronet® oder Fluilan® käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse (D3) können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittau.

Die Einsatzmenge beträgt 0,1 - 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 - 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern (D4), welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-

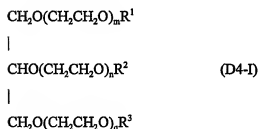


Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von  $C_6 - C_{30}$ -Fettsäuren mit  $C_2 - C_{30}$ -Fettkohlen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäureanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettkohlenanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettkohlen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit® IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol® LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol® J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit® IPP), Oleyl Oleate (Cetiol®), Laurinsäurehexylester (Cetiol® A), Di-n-butyladipat (Cetiol® B),

Myristylmyristat (Cetiol® MM), Cetearyl Isononanoat (Cetiol® SN), Ölsäuredecylester (Cetiol® V).

- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC),
- Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,
- Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, daß mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe  $(m+n+q)$  steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht  $\text{R}^1$  für einen Acylrest und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für Wasserstoff und die Summe  $(m+n+q)$  ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure,

Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörper in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 – 30 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

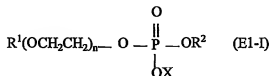
Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 – 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,5 - 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Kombination des Wirkstoffes (A) mit Tensiden (E) erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Tenside. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wässriger Lösung stark hydratisiert sind. Weitergehende Definitionen und Eigenschaften von Tensiden finden sich in „H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994“. Die zuvor wiedergegebene Begriffsbestimmung findet sich ab S. 190 in dieser Druckschrift.

Als anionische Tenside (E1) eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkyl-

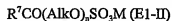
gruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (E1-I),



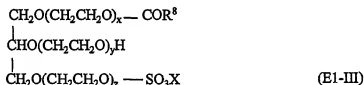
in der  $R^1$  bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff, einen Rest  $(CH_2CH_2O)_nR^1$  oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder  $NR^3R^4R^5$ , mit  $R^3$  bis  $R^5$  unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C1 bis C4 - Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (E1-II)



in der  $R^7CO-$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für  $CH_2CH_2$ ,  $CHCH_2CH_2$  und/oder  $CH_2CHCH_2$ , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht, wie sie in der DE-OS 197 36 906.5 beschrieben sind,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (E1-III)



in der  $R^8CO$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (E1-III) eingesetzt, in der  $R^8CO$  für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wie sie beispielsweise in der EP-B1 0 561 825, der EP-B1 0 561 999, der DE-A1 42 04 700 oder von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) und F.U.Ahmed in J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) beschrieben worden sind,

- Amidethercarbonsäuren wie sie in der EP 0 690 044 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte aus  $C_8 - C_{30}$  - Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten, welche dem Fachmann als Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon® - Typen, Gluadin® - Typen, Hostapon® KCG oder die Amisofit® - Typen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

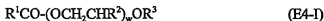
Als zwitterionische Tenside (E2) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$  - oder  $-SO_3^{(-)}$  -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden (E3) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_8 - C_{24}$  - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$  - oder  $-SO_3H$  -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-

Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside (E4) enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- mit einem Methyl- oder C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> - Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen® HSP (Cognis) oder Sovermol - Typen (Cognis),
- alkoxilierte Triglyceride,
- alkoxilierte Fettsäurealkylester der Formel (E4-I)



in der R<sup>1</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Methyl, R<sup>3</sup> für li-

neare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether, wie sie beispielsweise in der DE-OS 19738866 beschrieben sind,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (E4-II),



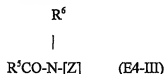
in der  $R^4$  für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B. Salka in *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) sowie J. Kahre et al. in *SÖFW-Journal* Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloli-



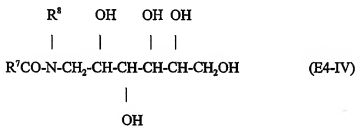
goglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^4$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8$ - $C_{10}$  (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8$ - $C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^{15}$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nichtionisches Tensid der Formel (E4-III),



in der  $R^7CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^6$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[Z]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem

Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (E4-IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R<sup>8</sup> für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R<sup>7</sup>CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (E4-IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C12/14-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro

Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet. Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 - 7,5 Gew.-%.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von

Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengerter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1 – 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 – 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls kationische Tenside (E5) vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quarternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75, Dehyquart<sup>®</sup> C-4046, Dehyquart<sup>®</sup> L80 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfin-

dungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Die kationischen Tenside (E5) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes durch Emulgatoren (F) gesteigert werden. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Weiterführende Definitionen und Eigenschaften von Emulgatoren finden sich in „H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994“. Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,

- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov®68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zoosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.
- Phospholipide. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phospatidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C - Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

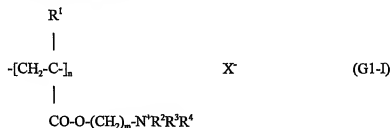
Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18, gemäß den im Römpf-Lexikon

Chemie (Hrg. J. Falbe, M.Regitz), 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764, aufgeführten Definitionen enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 – 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

Als weiterhin vorteilhaft hat es sich gezeigt, daß Polymere (G) die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) unterstützen können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln daher Polymere zugesetzt, wobei sich sowohl kationische, anionische, amphotere als auch nichtionische Polymere als wirksam erwiesen haben.

Unter kationischen Polymeren (G1) sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche „temporär“ oder „permanent“ kationisch sein kann. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C1-4-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (G1-I),



in der  $R^1 = -H$  oder  $-CH_3$  ist,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-4-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen,  $m = 1, 2, 3$  oder  $4$ ,  $n$  eine natürliche

Zahl und  $X^-$  ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (G1-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

$R^1$  steht für eine Methylgruppe

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  stehen für Methylgruppen

$m$  hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen  $X^-$  kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraälyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyälylpolyglycerylether, oder Älylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungagens.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwäßrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyäthylene-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyäthylene-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.



Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (G1-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure- $C_{1-4}$ -alkylester und Methacrylsäure- $C_{1-4}$ -alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwäßrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt), diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amidon von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,

- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam®NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer®JR 400, Hydagen® HCMF und Kytamer® PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat® 50, kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quaternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen im „International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook“, (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimopnium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltri-

monium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

Bei den anionischen Polymeren (G2), welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) unterstützen können, handelt es sich um anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-,

Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik®11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>-Isoparaffin) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich.

Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) amphotere Polymere (G3) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup> oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

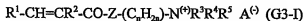
Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der euro-

päischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

- (a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (G3-I),



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und  $A^{(-)}$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

- (b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (G3-II),



in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und  $A^{(-)}$  ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform nichtionogene Polymere (G4) enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA

73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nichtionische Polymere.

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydialkylsiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie beispielsweise Polyphenylmethylsiloxan, ethoxylierte Polydialkylsiloxane sowie Polydialkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.
- Glycosidisch substituierte Silicone gemäß der EP 0612759 B1.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, daß die verwendeten Zubereitungen mehrere, insbesondere zwei verschiedene Polymere gleicher Ladung und/oder jeweils ein ionisches und ein amphoterer und/oder nicht ionisches Polymer enthalten.

Die Polymere (G) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin können in den erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen Proteinhydrolysate und/oder Aminosäuren und deren Derivate (H) enthalten sein. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Unter dem Begriff Proteinhydrolysate werden erfindungsgemäß auch Totalhydrolysate sowie einzelne Aminosäuren und deren Derivate sowie Gemische aus verschiedenen Aminosäuren



verstanden. Weiterhin werden erfindungsgemäß aus Aminosäuren und Aminosäurederivaten aufgebaute Polymere unter dem Begriff Proteinhydrolysate verstanden. Zu letzteren sind beispielsweise Polyalanin, Polyasparagin, Polyserin etc. zu zählen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind L-Alanyl-L-prolin, Polyglycin, Glycyl-L-glutamin oder D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch  $\beta$ -Aminosäuren und deren Derivate wie  $\beta$ -Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Das Molgewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, dem Molgewicht für Glycin, und 200000, bevorzugt beträgt das Molgewicht 75 bis 50000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20000 Dalton.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen oder marinen oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapuron® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), Hydrosoy® (Croda), Hydrolupin® (Croda), Hydrosesame® (Croda), Hydrotritium® (Croda) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise

unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

Die Proteinhydrolysate oder deren Derivate sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Weiterhin kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Wirkung der Wirkstoffe (A) durch UV – Filter (I) gesteigert werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden UV-Filter unterliegen hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften keinen generellen Einschränkungen. Vielmehr eignen sich alle im Kosmetikbereich einsetzbaren UV-Filter, deren Absorptionsmaximum im UVA(315-400 nm)-, im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegt. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoesäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoesäureestern.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbar UV-Filter sind 4-Amino-benzoesäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat (Homosalate), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenone-3; Uvinul®M 40, Uvasorb®MET, Neo Heliopan®BB, Eusolex®4360), 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol®HS; Neo Heliopan®Hydro), 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Butyl methoxydibenzoylmethane; Parsol®1789, Eusolex®9020),  $\alpha$ -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoesäure-ethylester (PEG-25 PABA; Uvinul®P 25), 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb®DMO,

Escalol®507, Eusolex®6007), Salicylsäure-2-ethylhexylester (Octyl Salicylat; Escalol®587, Neo Heliopan®OS, Uvinul®O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan®E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol®MCX, Escalol®557, Neo Heliopan®AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul®MS 40; Uvasorb®S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol®5000, Eusolex®6300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-[(2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl]-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb®20 H, Uvinul®400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex®OCR, Neo Heliopan®Type 303, Uvinul®N 539 SG), o-Aminobenzoesäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan®MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul®D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natriumsulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Amino-benzoesäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion,  $\alpha$ -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoesäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-[(2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl]-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triet-

hanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher.

Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Weiterhin wurde gefunden, daß bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20 °C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein). Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U – Q auf.

Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoesäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,

- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoesäureester.

Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoesäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, daß das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315-400 nm)-, als auch im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, daß der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so daß der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatoms darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur  $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3X^-$ , in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander stehen für  $C_{1-4}$ -Alkylgruppen,  $R^3$  steht für eine  $C_{1-22}$ -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und  $X^-$  für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die die Zahl 3,  $R^1$  und  $R^2$  jeweils für eine Methylgruppe und  $R^3$  entweder für eine

Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incroquat®UV-283) und Dodecyl-dimethylaminobenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filters mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

Die UV-Filter (I) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln üblicherweise in Mengen 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,4-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) kann weiterhin durch eine 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate (J) gesteigert werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des Wirkstoffes in Kombination mit Derivaten der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Kombination des Wirkstoffes (A) mit Vitaminen, Provitaminen und Vitaminvorstufen sowie deren Derivaten (K) erwiesen.

Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A<sub>1</sub>) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A<sub>2</sub>). Das  $\beta$ -Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B<sub>1</sub> (Thiamin)
- Vitamin B<sub>2</sub> (Riboflavin)
- Vitamin B<sub>3</sub>. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin B<sub>5</sub> (Pantothensäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B<sub>5</sub>-Typs sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

- Vitamin B<sub>6</sub> (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

Vitamin E (Tocopherole, insbesondere  $\alpha$ -Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Vitamin F. Unter dem Begriff „Vitamin F“ werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3a*S*,4*S*, 6a*R*)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-*d*]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H.

Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

Schließlich läßt sich die Wirkung des Wirkstoffes (A) auch durch den kombinierten Einsatz mit Pflanzenextrakten (L) steigern.



Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in

Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

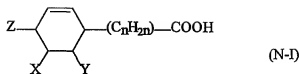
Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Zusätzlich kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn neben dem erfindungsgemäßen Wirkstoff (A) Penetrationshilfsstoffe und/ oder Quellmittel (M) enthalten sind. Hierzu sind beispielsweise zu zählen Harnstoff und Harnstoffderivate, Guanidin und dessen Derivate, Arginin und dessen Derivate, Wasserglas, Imidazol und dessen Derivate, Histidin und dessen Derivate, Benzylalkohol, Glycerin, Glykol und Glykolether, Propylenglykol und Propylenglykolether, beispielsweise Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Diöle und Triöle, und insbesondere 1,2-Diöle und 1,3-Diöle wie beispielsweise 1,2-Propandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol.

Vorteilhaft im Sinne der Erfindung können zusätzlich kurzkettige Carbonsäuren (N) die Restrukturierung des Wirkstoffes (A) unterstützen. Unter kurzkettigen Carbonsäuren und deren Derivaten im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können und ein Molekulargewicht kleiner 750 aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können gesättigte oder ungesättigte geradkettige oder verzweigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 16 C-Atomen in der Kette sein, ganz besonders bevorzugt sind solche mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 12 C-Atomen in der Kette.

Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Carbonsäuren mit mehreren Carboxygruppen, insbesondere Di- und Tricarbonsäuren. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim, Nitril, Phosphon- oder Phosphatester vorliegen. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren können selbstverständlich entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts substituiert sein. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl-, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen. Besonders bevorzugt sind Substituenten in  $\alpha$ -Stellung. Ganz besonders bevorzugte Substituenten sind Hydroxy-, Alkoxy- und Aminogruppen, wobei die Aminofunktion gegebenenfalls durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und/oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann. Weiterhin sind ebenfalls bevorzugte Carbonsäurederivate die Phosphon- und Phosphatester.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoesäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binitotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, eine Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (N-I),



in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (N-I), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

Dicarbonsäuren der Formel (N-I) sind in der Literatur bekannt.

Ein Herstellungsverfahren ist beispielsweise der US-Patentschrift 3,753,968 zu entnehmen. Die deutsche Patentschrift 22 50 055 offenbart die Verwendung dieser Dicarbonsäuren in flüssigen Seifenmassen. Aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 33 291 sind deodorierende Mittel bekannt, die Zink- oder Magnesiumsalze dieser Dicarbonsäuren enthalten. Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 35 03 618 Mittel zum Waschen und Spülen der Haare bekannt, bei denen durch Zusatz dieser Dicarbonsäuren eine merklich verbesserte haarkosmetische Wirkung der im Mittel enthaltenen wasserlöslichen ionischen Polymeren erhalten wird. Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 197 54 053 Mittel zur Haarbehandlung bekannt, welche pflegende Effekte aufweisen.

Die Dicarbonsäuren der Formel (N-I) können beispielsweise durch Umsetzung von mehrfach ungesättigten Dicarbonsäuren mit ungesättigten Monocarbonsäuren in Form einer Diels-Alder-Cyclisierung hergestellt werden. Üblicherweise wird man von einer mehrfach ungesättigten Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente ausgehen. Bevorzugt ist die aus natürlichen Fetten und Ölen zugängliche Linolsäure. Als Monocarbonsäurekomponente

sind insbesondere Acrylsäure, aber auch z.B. Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (N-I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexyrling unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung des Cyclohexenrings gebildet werden.

Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid® 1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Ganz besonders bevorzugt können im Rahmen der Erfindung jedoch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, Hydroxycarbonsäuren und hierbei wiederum insbesondere die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren sowie die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxy-di-, tri- und polycarbonsäuren gemeinsam mit

dem Wirkstoff (A) einzusetzen. Hierbei hat sich gezeigt, daß neben den Hydroxycarbonsäuren auch die Hydroxycarbonsäureester sowie die Mischungen aus Hydroxycarbonsäuren und deren Estern als auch polymere Hydroxycarbonsäuren und deren Ester ganz besonders bevorzugt sein können. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind beispielsweise Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der  $\beta$ -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, der Zuckersäure, der Schleimsäure oder der Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C12-C15-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusta Industriale. Besonders bevorzugte Polyhydroxypolycarbonsäuren sind Polymilchsäure und Polyweinsäure sowie deren Ester.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff (A) kann prinzipiell direkt dem Färbemittel, dem Wellmittel oder der Fixierung zugegeben werden. Das Aufbringen des restrukturierenden Wirkstoffes auf die keratinische Faser kann aber auch in einem getrennten Schritt, entweder vor oder im Anschluß an den eigentlichen Färbe- oder Wellvorgang erfolgen. Auch getrennte Behandlungen, gegebenenfalls auch Tage oder Wochen vor oder nach der Haarbehandlung, beispielsweise durch Färben oder Wellen, werden von der erfindungsgemäßen Lehre umfaßt. Bevorzugt kann jedoch die Anwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes nach der entsprechenden Haarbehandlung wie Färben oder Wellen insbesondere in den entsprechenden Haarbehandlungsmitteln erfolgen.

Der Begriff Färbevorgang umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, Haar ein Färbemittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird oder ganz auf dem Haar belassen wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. K. H. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der

Kosmetika, 2. Auflage, Hütthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Der Begriff Wellvorgang umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, und auf Wickler gedrehte Haar ein Wellmittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird, anschließend auf das Haar eine Dauerwellfixierung aufgebracht wird und diese für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. K. H. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hütthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Hinsichtlich der Art, gemäß welcher der erfindungsgemäße Wirkstoff auf die keratinische Faser, insbesondere das menschliche Haar, aufgebracht wird, bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emulsionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 5 und 11, wobei Werte von 6 bis 10 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) auch zur Einstellung des pH – Wertes besonders bevorzugt. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Auf dem Haar verbleibende Zubereitungen haben sich als wirksam erwiesen und können daher bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre darstellen. Unter auf

dem Haar verbleibend werden erfindungsgemäß solche Zubereitungen verstanden, die nicht im Rahmen der Behandlung nach einem Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu einer Stunde mit Hilfe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wieder aus dem Haar ausgespült werden. Vielmehr verbleiben die Zubereitungen bis zur nächsten Haarwäsche, d.h. in der Regel mehr als 12 Stunden, auf dem Haar.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden diese Zubereitungen als Haarkur oder Haar-Conditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; sie können jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen werden. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Strukturschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln aber beispielsweise auch um reinigende Mittel wie Shampoos, pflegende Mittel wie Spülungen, festigende Mittel wie Haarfestiger, Schaumfestiger, Styling Gels und Fönwellen, dauerhafte Verformungsmittel wie Dauerwell- und Fixiermittel sowie insbesondere im Rahmen eines Dauerwellverfahrens oder Färbeverfahrens eingesetzte Vorbehandlungsmittel oder Nachspülungen handeln.

Neben dem erfindungsgemäß zwingend erforderlichen restrukturierenden Wirkstoff und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können diese Zubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise



- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaleine, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,
- Fettalkohole, insbesondere lineare und/oder gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Monoester von C8 bis C30 - Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- konditionierende Wirkstoffe wie Paraffinöle, pflanzliche Öle, z. B. Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl sowie
- Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaleine,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,

- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und  $\alpha$ -Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. die oben genannte Monographie von K. H. Schrader verwiesen.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur Restrukturierung von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, die eine Kombination aus

- a. dem Wirkstoff (A) und
- b. einem Polymer (G) enthalten.

Bezüglich weiterer Komponenten dieser Mittel wird auf das oben gesagte verwiesen.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Restrukturierung von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, bei dem ein Mittel mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 verwendet auf die Fasern aufgetragen wird, wo-

bei das Mittel gewünschtenfalls nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

### Beispiele

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile.

#### 1. Wirkungsnachweis

##### a) Vorbehandlung

Strähnen der Fa. Alkinco (0,5g, Code 6634) wurden einer herkömmlichen Dauerwellbehandlung mit dem Handelsprodukt Poly Lock-Normale Dauerwelle unterzogen. Im Rahmen dieser Dauerwellbehandlung wurden die Fasern in einem ersten Schritt für 40 Minuten bei Raumtemperatur der Reduktionslösung (enthaltend 7,9 Gew.-% Thioglykolsäure) ausgesetzt, mit reinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 Minuten fixiert (Oxidationslösung, enthaltend 2,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid). Nach der oxidativen Behandlung wurden die Fasern gespült und getrocknet.

##### b) Nachbehandlung

Die Strähnen wurden jeweils bei einer Temperatur von 23°C 10 Minuten in eine 1% ige wäßrige Lösung der jeweiligen Wirkstoffe bei einem pH – Wert von 3, welcher mit Natronlauge oder Salzsäure eingestellt wurde, getaucht. Anschließend wurde jede Haarsträhne 1 Minute mit klarem Wasser gespült, getrocknet und 16 h ruhen gelassen.

##### c) Nachweis der haarstrukturierenden Wirkung mittels HP-DSC

Mittels einer DSC-Analyse (Perkin Elmer DSC-7) wurden die folgenden in Tabelle 1 dargestellten Schmelzpunkte ermittelt. Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich beispielsweise in der DE 196 173 95 A1

Wirkstoff (A)	Schmelzpunkt in °C
D-Glucose	150,8
L-Arabitol	150,7

L-Arabinose	150,5
D-Erythrose	150,8
D/L-Threitol	150,7
D-Glucose-6-phosphat	150,8
Glucosaminhydrochlorid	151,8
Vergleichswert (keine Nachbehandlung)	149,4

## Anwendungsbeispiele

## 1. Haarspülung

Bumulgin® B2 <sup>1</sup>	0,3
Cetyl/Stearylalkohol	3,3
Isopropylmyristat	0,5
Lamesoft® PO 65 <sup>4</sup>	0,5
Dehyquart® A-CA <sup>2</sup>	2,0
Salcare® SC 96 <sup>5</sup>	1,0
Citronensäure	0,4
Glucadin® WQ <sup>6</sup>	2,0
Pyridoxin	1,0
D-Glucose	0,8
D-Glucose-6-phosphat	0,2
Weinsäure	0,7
Phenonip® <sup>3</sup>	0,8
Wasser	ad 100

- <sup>1</sup> Cetylstearylalkohol + 20 EO (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)
- <sup>2</sup> Trimethylhexadecylammoniumchlorid ca. 25% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Cetrimonium Chloride) (COGNIS)
- <sup>3</sup> Hydroxybenzoesäuremethylester-Hydroxybenzoesäureethylester-Hydroxybenzoesäurepropylester-Hydroxybenzoesäurebutylester-Phenoxyethanol-Gemisch (ca. 28 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben) (NIPA)
- <sup>4</sup> Gemisch aus Alkylpolyglycosid und Fettsäuremonoglycerid (INCI-Bezeichnung: Coco-Glucoside (and) Glyceryl Oleate)
- <sup>5</sup> N,N,N-Trimethyl-2[(methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-Ethanimoniumchlorid-Homopolymer (50 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-37 (and) Propylenglycol Dicaprylate Dicaprate (and) PPG-1 Trideceth-6) (ALLIED COLLOIDS)
- <sup>6</sup> Kationisiertes Weizenproteinhydrolysat ca. 31% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)

## 2. Haarspülung

Eumulgin® B2	0,3
Cetyl/Stearylalkohol	3,3
Isopropylmyristat	0,5
Paraffinöl perliquidum 15 cSt. DAB 9	0,3
Dehyquart® L 80 <sup>7</sup>	0,4
Lamesoft® PO 65	1,5
Cosmedia Guar® C 261 <sup>8</sup>	1,5
Promois® Milk-CAQ <sup>9</sup>	3,0
Citronensäure	0,4
D-Erythrose	0,5
Phenonip®	0,8
Wasser	ad 100

- <sup>7</sup>. Bis(cocoylethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat (ca. 76 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Dicocoylethyl Hydroxyethylammonium Methosulfat, Propylene Glycol) (COGNIS)
- <sup>8</sup>. Guarhydroxypropyltrimethylammonium Chlorid; INCI-Bezeichnung: Guar Hydroxypropyl Trimonium Chloride (COGNIS)
- <sup>9</sup>. INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein (SEIWA KASEI)

## 3. Haarkur

Dehyquart® F75 <sup>10</sup>	4,0
Cetyl/Stearylalkohol	4,0
Paraffinöl perliquidum 15 cSt DAB 9	1,5
Dehyquart® A-CA	4,0
Lamesoft® PO 65	1,0
Salcare® SC 96	1,5
Glucosaminhydrochlorid	2,5
Glyoxylsäure	0,5

Amisafe-LMA-60 <sup>®11</sup>	1,0
Gluadin®W 20 <sup>12</sup>	3,0
Germall® 115 <sup>13</sup>	1,0
Citronensäure	0,15
Phenonip®	0,8
Wasser	ad 100

<sup>10</sup> Fettsalkohole-Methyltriethanolammoniummethylsulfatdialkylester-Gemisch (INCI-Bezeichnung: Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate, Cetearyl Alcohol) (COGNIS)

<sup>11</sup> INCI-Bezeichnung Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl (Ajinomoto)

<sup>12</sup> Weizenproteinhydrolysat (20 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Aqua (and) Hydrolyzed Wheat Protein (and) Sodium Benzoate (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Propylparaben) (COGNIS)

<sup>13</sup> INCI-Bezeichnung: Imidazolidinyl Urea (Sutton Laboratories)

#### 4. Haarkur

Dehyquart® L80	2,0
Cetyl/Stearylalkohol	6,0
Paraffinöl perliquidum 15 cSt DAB 9	2,0
Rewoquat®W 75 <sup>14</sup>	2,0
Cosmedia Guar® C261	0,5
Lamesoft® PO 65	0,5
Sepigel®305 <sup>15</sup>	3,5
Honeyquat® 50 <sup>16</sup>	1,0
Gluadin® WQ	2,5
Gluadin®W 20	3,0
Rhamnose	1,0
Citronensäure	0,15
Phenonip®	0,8
Wasser	ad 100

- <sup>14</sup> 1-Methyl-2-noralkyl-3-talgettsäureamidoethylimidazolium-methosulfat (ca. 75 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Quaternium-27, Propylene Glycol) (WITCO)
- <sup>15</sup> Copolymer aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (INCI-Bezeichnung: Polyacrylamide (and) C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> Isoparaffin (and) Laureth-7) (SEPPIC)
- <sup>16</sup> INCI – Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Honey (BROOKS)

#### 5. Haarkur

Dehyquart® F75	0,3
Salcare® SC 96	5,0
Gluadin® WQ	1,5
Lamesoft® PO 65	0,5
Dow Corning® 200 Fluid, 5 cSt. <sup>17</sup>	1,5
Gafquat® 755N <sup>18</sup>	1,5
Sorbit	1,5
Biodocarb® <sup>19</sup>	0,02
Parfümöl	0,25
Wasser	ad 100

- <sup>17</sup> Polydimethylsiloxan (INCI-Bezeichnung: Dimethicone) (DOW CORNING)
- <sup>18</sup> Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert (19 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-11) (GAF)
- <sup>19</sup> 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamate (INCI-Bezeichnung: Iodopropinyl Butylcarbamate) (MILKER & GRÜNING)

#### 6. Haarkur

Sepigel® 305	5,0
Dow Corning® Q2-5220 <sup>20</sup>	1,5
Promois® Milk Q <sup>21</sup>	3,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Polymer P1 entsprechend DE 3929173	0,6



Genamin®DSAC <sup>22</sup>	0,3
L-Arabitol	1,8
Phenonip®	0,8
Parfümöl	0,25
Wasser	ad 100

- <sup>20</sup> Silicon-Glykol-Copolymer (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol) (DOW CORNING)
- <sup>21</sup> INCI-Bezeichnung Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein ca. 30% Aktivsubstanz (SEIWA KASEI)
- <sup>22</sup> Dimethyldistearylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Distearyltrimonium Chloride) (CLARIANT)

#### 7. Shampoo

Texapon® NSO <sup>23</sup>	40,0
Dehyton® G <sup>24</sup>	6,0
Polymer JR 400 <sup>25</sup>	0,5
Cetiol® HE <sup>26</sup>	0,5
Ajidew® NL 50 <sup>27</sup>	1,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Gluadin® WQT <sup>28</sup>	2,5
Gluadin® W 20	0,5
Panthenol (50%)	0,3
Pentaerythrit	2,0
Vitamin E	0,1
Vitamin H	0,1
Glutaminsäure	0,2
Citronensäure	0,5
Natriumbenzoat	0,5
Parfüm	0,4
NaCl	0,5
Wasser	ad 100

- <sup>23.</sup> Natriumlauryl ethersulfat ca. 28% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)
- <sup>24.</sup> INCI – Bezeichnung: Sodium Cocoamphoacetate, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser) (COGNIS)
- <sup>25.</sup> quaternierte Hydroxyethylcellulose (INCI – Bezeichnung: Polyquaternium-10) (UNION CARBIDE)
- <sup>26.</sup> Polyol-Fettsäure-Ester (INCI – Bezeichnung: PEG-7 Glyceryl Cocoate) (COGNIS)
- <sup>27.</sup> Natrium-Salz der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure (50% Aktivsubstanz: INCI-Bezeichnung: Sodium PCA) (AJINOMOTO)
- <sup>28.</sup> INCI-Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein (COGNIS)

#### 8. Shampoo

Texapon® NSO	43,0
Dehyton® K <sup>29</sup>	10,0
Plantacare® 1200 UP <sup>30</sup>	4,0
Lamesoft® PO 65	2,5
Euperlan® PK 3000 <sup>31</sup>	1,6
Arquad® 316 <sup>32</sup>	0,8
Polymer JR® 400	0,3
Gluadin® WQ	4,0
Milchsäure	0,5
Tannin	0,5
Catechin	0,5
Glucamate® DOE 120 <sup>33</sup>	0,5
Natriumchlorid	0,2
Wasser	ad 100

- <sup>29.</sup> INCI – Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine ca. 30% Aktivsubstanz (COGNIS)
- <sup>30.</sup> C 12 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Lauryl Glucoside) (COGNIS)

- <sup>31</sup> Flüssige Dispersion von perglanzgebenden Substanzen und Amphotensid (ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (COGNIS)
- <sup>32</sup> Tri-C<sub>16</sub>-alkylmethylammoniumchlorid (AKZO)
- <sup>33</sup> ethoxyliertes Methylglucosid-diöleat (CTFA-Bezeichnung: PEG-120 Methyl Glucose Dioleate) (AMERCHOL)

#### 9. Shampoo

Texapon® N 70 <sup>34</sup>	21,0
Plantacare® 1200 UP	8,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Gluadin® WQ	1,5
Cutina® EGMS <sup>35</sup>	0,6
Honeyquat® 50	2,0
Ajjidew® NL 50	2,8
Antil® 141 <sup>36</sup>	1,3
Adonit	2,0
Natriumchlorid	0,2
Magnesiumhydroxid	ad pH 4,5
Wasser	ad 100

- <sup>34</sup> Natriumlauryl ethersulfat mit 2 Mol EO ca. 70% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)
- <sup>35</sup> Ethylenglykolmonostearat (ca. 25-35% Monoester, 60-70% Diester; INCI:Bezeichnung: Glycol Stearate) (COGNIS)
- <sup>36</sup> Polyoxyethylen-propylenglykoldioleat (40 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Propylene Glycol (and) PEG-55 Propylene Glycol Oleate) (GOLDSCHMIDT)

#### 10. Shampoo

Texapon® K 14 S <sup>37</sup>	50,0
Dehyton® K	10,0
Plantacare® 818 UP <sup>38</sup>	4,5

Lamesoft® PO 65	2,0
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
Cutina® AGS <sup>39</sup>	2,0
D-Panthenol	0,5
Fructose	1,0
Salicylsäure	0,4
Natriumchlorid	0,5
Gluadin® WQ	2,0
Wasser	ad 100

<sup>37.</sup> Natriumlaurylmyristylethersulfat ca 28% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung:  
Sodium Myreth Sulfate) (COGNIS)

<sup>38.</sup> C 8 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Coco  
Glucoside) (COGNIS)

<sup>39.</sup> Ethylenglykolstearat (ca. 5-15% Monoester, 85-95% Diester; INCI - Bezeichnung:  
Glycol Distearate) (COGNIS)

#### 11. Haarkur

Celquat® L 200 <sup>40</sup>	0,6
Luviskol® K30 <sup>41</sup>	0,2
D-Panthenol	0,5
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
Dehyquat® A-CA	1,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Isomalt	1,0
Asparaginsäure	0,3
Gluadin® W 40 <sup>42</sup>	1,0
Natrosol® 250 HR <sup>43</sup>	1,1
Gluadin® WQ	2,0
Wasser	ad 100

<sup>40.</sup> quaterniertes Cellulose-Derivat (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Polyqua-  
ternium-4) (DELFT NATIONAL)

- <sup>41.</sup> Polyvinylpyrrolidon (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)
- <sup>42.</sup> Partialhydrolysat aus Weizen ca. 40% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Hydrolyzed Wheat Gluten Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)
- <sup>43.</sup> Hydroxyethylcellulose (AQUALON)

## 12. Färbecreme

C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol	1,2
Lanette® O <sup>44</sup>	4,0
Eumulgin® B 2	0,8
Cutina® KD 16 <sup>45</sup>	2,0
Lamesoft® PO 65	4,0
Natriumsulfit	0,5
L(+)-Ascorbinsäure	0,5
Ammoniumsulfat	0,5
1,2-Propylenglykol	1,2
Polymer JR®400	0,3
p-Aminophenol	0,35
p-Toluylendiamin	0,85
2-Methylresorcin	0,14
6-Methyl-m-aminophenol	0,42
Cetiol® OE <sup>46</sup>	0,5
Honeyquat® 50	1,0
Ajidew® NL 50	1,2
Gluadin® WQ	1,0
Arabit	0,5
Ammoniak	1,5
Wasser	ad 100

<sup>44</sup> Cetylstearylalkohol (INCI – Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (COGNIS)<sup>45</sup> Selbstemulgierendes Gemisch aus Mono- / Diglyceriden höherer gesättigter Fettsäuren mit Kaliumstearat (INCI – Bezeichnung: Glyceryl Stearate SE) (COGNIS)<sup>46</sup> Di-n-octylether (INCI – Bezeichnung: Dicaprylyl Ether) (COGNIS)

## 13. Entwicklerdispersion für Färbecreme 12.

Texapon® NSO	2,1
Wasserstoffperoxid (50%ig)	12,0

Turpinal® SL <sup>47</sup>	1,7
Latekoll® D <sup>48</sup>	12,0
Lamesoft® PO 65	2,0
Gluadin® WQ	0,3
Salcare® SC 96	1,0
Asparaginsäure	0,1
Mannit	0,8
Wasser	ad 100

<sup>47</sup> 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Etidronic Acid) (COGNIS)

<sup>48</sup> Acrylester-Methacrylsäure-Copolymer (25 % Aktivsubstanz) (BASF)

#### 14. Tönungsshampoo

Texapon® N 70	14,0
Dehyton® K	10,0
Akypo® RLM 45 NV <sup>49</sup>	14,7
Plantacare® 1200 UP	4,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,3
Cremophor® RH 40 <sup>50</sup>	0,8
Cellobiose	0,3
Saccharose	0,3
Elaidinsäure	0,3
Farbstoff C.I. 12 719	0,02
Farbstoff C.I. 12 251	0,02
Farbstoff C.I. 12 250	0,04
Farbstoff C.I. 56 059	0,03
Konservierung	0,25
Parfümöl	q.s.
Eutanol® G <sup>51</sup>	0,3
Gluadin® WQ	1,0

Honeyquat® 50	1,0
Salcare® SC 96	0,5
Wasser	ad 100

- <sup>49.</sup> Laurylalkohol+4,5 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (20,4 % Aktivsubstanz)  
(CHEM-Y)
- <sup>50.</sup> Rizinus-Öl, hydriert + 45 Ethylenoxid (INCI - Bezeichnung: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil) (BASF)
- <sup>51.</sup> 2-Octyldodecanol (Guerbet-Alkohol) (INCI – Bezeichnung: Octyldodecanol)  
(COGNIS)

#### 15. Cremedauerwelle

##### Wellcreme

Plantacare® 810 UP <sup>52</sup>	5,0
Thioglykolsäure	8,0
Turpinal® SL	0,5
Ammoniak (25%ig)	7,3
Ammoniumcarbonat	3,0
Cetyl/Stearyl-Alkohol	5,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Guerbet-Alkohol	4,0
Salcare® SC 96	3,0
Gluadin® WQ	2,0
Lactose	0,2
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

- <sup>52.</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,6 (ca. 60% Aktivsubstanz)  
(COGNIS)

##### Fixierlösung

Plantacare® 810 UP	5,0
--------------------	-----



gehärtetes Rizinusöl	2,0
Lamesoft® PO 65	1,0
Kaliumbromat	3,5
Nitilotriessigsäure	0,3
Zitronensäure	0,2
Merquat® 550 <sup>53</sup>	0,5
Hydagen® HCMF <sup>54</sup>	0,5
Weinsäure	0,5
Gluadin® WQ	0,5
Maltose	0,3
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

<sup>53</sup> Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer (8 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Polyquarternium 7) (MOBIL OIL)

<sup>54</sup> Chitosan Pulver (INCI - Bezeichnung: Chitosan) (COGNIS)

### Patentansprüche

1. Verwendung von Polyhydroxyverbindungen (A) in kosmetischen Mitteln als Wirkstoff zur Restrukturierung keratinischer Fasern.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum Wirkstoff (A) Polymere (G) enthalten sind.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum der Wirkstoff (A) Tenside (E) enthalten sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum der Wirkstoff (A) Fettstoffe (D) enthalten sind.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum der Wirkstoff (A) Proteinhydrolysate und/oder deren Derivate (H) enthalten sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum der Wirkstoff (A) UV – Filter (J) enthalten sind.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum der Wirkstoff (A) Oxidationsfarbstoff-vorprodukten (B) enthalten sind.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den kosmetischen Mitteln zusätzlich zum Wirkstoff (A) direktziehende Farbstoffe (C) enthalten sind.
9. Verfahren zur Restrukturierung von Fasern, insbesondere keratinischen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel mit gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwen-

deten Wirkstoffen auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

10. Mittel zur Restrukturierung von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, die eine Kombination aus
  - a. dem Wirkstoff (A) und
  - b. einem Polymer (G) enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No.  
PCT/EP 01/13959A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 37 11 841 A (HENKEL KGAA) 27 October 1988 (1988-10-27) the whole document ----	1-10
X	DE 199 13 427 A (WELLA AG) 28 September 2000 (2000-09-28) the whole document ----	1-10
X	DE 198 10 120 C (GOLDWELL GMBH) 27 May 1999 (1999-05-27) the whole document ----	1-10
X	GB 2 153 865 A (REDKEN LABORATORIES INC) 29 August 1985 (1985-08-29) claims 16-18 ----- -/-	1-5,9,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2002

Date of mailing of the international search report

11/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentkanal 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 01/13959

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HENSEN, H., KAHRE, J.: "Haarnachbehandlungsmittel im Überblick" SÖFW-JOURNAL, vol. 124, no. 12, 1998, pages 806-815, XP002191181 page 812, left-hand column, paragraph 4 -middle column, paragraph 5 -----	1-10
X	HOLLENBERG, D., MÜLLER, R.: "Möglichkeiten zur Beeinflussung der Haarstruktur durch Pflegeprodukte" SÖFW-JOURNAL, vol. 121, no. 2, 1995, XP000482536 the whole document -----	1-10
X	HOLLENBERG, D., MATZIK, I.: "Möglichkeiten zur Verbesserung der Haarstruktur mit kosmetischen Mitteln" SEIFEN-ÖLE-FETTE-WACHSE, vol. 117, no. 1, 1991, XP002191183 the whole document -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 01/13959

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3711841	A	27-10-1988	DE 3711841 A1	27-10-1988
			AT 84964 T	15-02-1993
			DE 3877800 D1	11-03-1993
			EP 0287876 A1	26-10-1988
			ES 2046225 T3	01-02-1994
			JP 2749816 B2	13-05-1998
			JP 63258804 A	26-10-1988
			US 4900545 A	13-02-1990
DE 19913427	A	28-09-2000	DE 19913427 A1	28-09-2000
			BR 0005546 A	30-01-2001
			WO 0057839 A1	05-10-2000
			EP 1079793 A1	07-03-2001
DE 19810120	C	27-05-1999	DE 19810120 C1	27-05-1999
			AT 200414 T	15-04-2001
			DE 59900067 D1	17-05-2001
			EP 0943314 A2	22-09-1999
GB 2153865	A	29-08-1985	AU 588225 B2	14-09-1989
			AU 3826485 A	15-08-1985
			BE 901668 A1	29-05-1985
			CA 1253081 A1	25-04-1989
			DE 3503762 A1	08-08-1985
			FR 2559060 A1	09-08-1985
			IT 1184881 B	28-10-1987
			JP 2026900 C	26-02-1996
			JP 7045390 B	17-05-1995
			JP 60237012 A	25-11-1985
			NL 8500333 A	02-09-1985
			US 5047233 A	10-09-1991
			US 4840791 A	20-06-1989
			ZA 8500833 A	25-09-1985

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13959

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 37 11 841 A (HENKEL KGAA) 27. Oktober 1988 (1988-10-27) das ganze Dokument	1-10
X	DE 199 13 427 A (WELLA AG) 28. September 2000 (2000-09-28) das ganze Dokument	1-10
X	DE 198 10 120 C (GOLDWELL GMBH) 27. Mai 1999 (1999-05-27) das ganze Dokument	1-10
X	GB 2 153 865 A (REDKEN LABORATORIES INC) 29. August 1985 (1985-08-29) Ansprüche 16-18	1-5,9,11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhafte erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgedr.)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem besprochenen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

22. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.O. 5016 Patentamt 2  
 NL - 2250 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Minas, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HENSEN, H., KAHRE, J.: "Haarnachbehandlungsmittel im Überblick" SÖFW-JOURNAL, Bd. 124, Nr. 12, 1998, Seiten 806-815, XP002191181 Seite 812, linke Spalte, Absatz 4 —mittlere Spalte, Absatz 5	1-10
X	HOLLENBERG, D., MÜLLER, R.: "Möglichkeiten zur Beeinflussung der Haarstruktur durch Pflegeprodukte" SÖFW-JOURNAL, Bd. 121, Nr. 2, 1995, XP000482536 das ganze Dokument	1-10
X	HOLLENBERG, D., MATZIK, I.: "Möglichkeiten zur Verbesserung der Haarstruktur mit kosmischen Mitteln" SEIFEN-ÖLE-FETTE-WACHSE, Bd. 117, Nr. 1, 1991, XP002191183 das ganze Dokument	1-10



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3711841	A	27-10-1988	DE	3711841 A1		27-10-1988
			AT	84964 T		15-02-1993
			DE	3877800 D1		11-03-1993
			EP	0287876 A1		26-10-1988
			ES	2046225 T3		01-02-1994
			JP	2749816 B2		13-05-1998
			JP	63258804 A		26-10-1988
			US	4900545 A		13-02-1990
DE 19913427	A	28-09-2000	DE	19913427 A1		28-09-2000
			BR	0005546 A		30-01-2001
			WO	0057839 A1		05-10-2000
			EP	1079793 A1		07-03-2001
DE 19810120	C	27-05-1999	DE	19810120 C1		27-05-1999
			AT	200414 T		15-04-2001
			DE	59900067 D1		17-05-2001
			EP	0943314 A2		22-09-1999
GB 2153865	A	29-08-1985	AU	588225 B2		14-09-1989
			AU	3826485 A		15-08-1985
			BE	901668 A1		29-05-1985
			CA	1253081 A1		25-04-1989
			DE	3503762 A1		08-08-1985
			FR	2559060 A1		09-08-1985
			IT	1184881 B		28-10-1987
			JP	2026900 C		26-02-1996
			JP	7045390 B		17-05-1995
			JP	60237012 A		25-11-1985
			NL	8500333 A		02-09-1985
			US	5047233 A		10-09-1991
			US	4840791 A		20-06-1989
			ZA	8500833 A		25-09-1985



(21) Application No 8103854

(22) Date of filing

9 Feb 1981

(43) Application published

18 Aug 1982

(51) INT CL<sup>3</sup> C07D 519/02

(52) Domestic classification

C2C 1364 1369 213

214 247 260 262 255

26Y 280 281 28X 306

30Y 342 34Y 351 352

360 363 36Y 604 623

62X 672 802 AB KR

C6Y 335 501 504

(56) Documents cited

GB 1584464

(58) Field of search

C2C

(71) Applicant

Richter Gedeon

Vagyasszeli Gyár RT

Gyomrui ut 19-21

Budapest X Hungary

(72) Inventors

Károly Zalai

Bulcsu Henrenyi

Geza Weck

Sandor Gorog

Eva Udvardy Nagy

Niklos Budai

Gyorgy Fekete

(74) Agents

Frank B Dehn and Co

Imperial House

18/19 Kingsway

London WC2B 6UZ

(54) Ergot alkaloids

(57) The invention relates to a new method for controlling the level and distribution of alkaloids produced by *Claviceps purpurea* variant strains capable of producing primarily ergo-cornine,  $\alpha$ -ergocryptine and  $\beta$ -ergocryptine under saprophytic conditions. According to the invention a compound of the bio-synthetic path of isoleucine or a compound which promotes the formation of isoleucine by biochemical control is added to the fermentation broth. In other respects fermentation is performed under conditions known per se.

By the method of the invention the ratio of  $\alpha$  and  $\beta$ -ergocryptine formed in the fermentation broth can be adjusted to the optimum value.

## SPECIFICATION

## Method for controlling alkaloid formation in a fermentation process

- 5 The invention relates to a method of controlling the level and distribution of alkaloids produced by *Claviceps purpurea* variant strains capable of producing primarily ergo-cornine,  $\alpha$ -ergocryptine and  $\beta$ -ergocryptine under saprophytic conditions.
- It is known that dihydroergotoxine methanesulfonate or ethanesulfonate has an important role in therapy as a central metabolism controlling and central and peripheral circulation controlling agent. The substance promotes protein synthesis of the central nervous system and inhibits catechol-amine-stimulated adenylylase. Moreover it has moderate sedative effects, it inhibits reflex tachycardia, improves cerebral circulation and lowers blood pressure. The substance is applied to therapy primarily for the treatment of diseases connected with cerebral or peripheral circulation disorders.
- 15 Dihydroergotoxine is prepared by the hydrogenation of ergotoxine. The hydrogenated product is a mixture of dihydro-ergocryptine, dihydroergocornine and dihydroergocryptine (Hungarian patent specification No. 129,061). Dihydroergo-cryptine, one of the three components, may exist in two modifications [ $\alpha$  and  $\beta$  forms, see *Experientia* 23, 991 (1967)], with slightly different pharmacological effects according to the most recent investigations. The  $\alpha$  form is more active in conception inhibiting tests performed on rats, whereas the  $\beta$  form exerts spinal effect, i.e. stronger vasopressor activity on decerebrated cats [*Experientia* 33, 1552 (1977)]. Therefore, dihydroergotoxine-containing compositions always have prescribed ratios of  $\alpha$ - and  $\beta$ -dihydroergocryptine. The composition of dihydroergotoxine considered as ideal corresponds to a dihydro-ergocryptine : dihydroergocornine :  $\alpha$ -dihydroergocryptine :  $\beta$ -dihydroergocryptine ratio of 3:3:2:1, and thus a 2:1 ratio of the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of dihydroergocryptine is regarded as optimum. The officially permitted deviation from this ideal ratio of 2:1 varies from country to country. According to the US Pharmacopoeia and some European prescriptions the ratio of  $\beta$ -ergocryptine may vary within 26.7 to 44% calculated for the total ergocryptine content, whereas according to the regulations of some other European countries and Japan the permitted range is 28.6 to 40%.
- 30 The first step of the production of dihydroergotoxine methanesulfonate or ethanesulfonate is the preparation of the non-hydrogenated ergot alkaloid components, i.e. ergo-cornine, ergocornine,  $\beta$ -ergocryptine and  $\alpha$ -ergocryptine.
- The components of the mixture are prepared by biological methods.
- 35 Biosynthesis may be performed parasitically on rye, whereupon the alkaloids produced are separated by plant extraction. This method is applied primarily for the preparation of ergocryptine. Strains utilized for this purpose include e.g. the strain deposited at the American Type Culture Collection under No. ATCC 20103 by Società Farmaceutica Italia (see British Patent Specification No. 1,192,912) and the strain deposited at the Hungarian National Collection under No. MNG 00163 by Richter Gedeon Pharmaceutical Co. Ltd.
- 40 Biosynthesis may also be performed in a saprophytic way, whereupon the alkaloids produced are separated from fermentation broths. The major methods and strains applied for this purpose are as follows: the method of British Patent Specification No. 1,158, 380 utilizing an ergocryptine and ergotamine-producing strain deposited under No. ATCC 20102; the method of British Patent Specification No. 1,184,039 utilizing an ergocornine- and ergosine-producing strain deposited under No. ATCC 20106; the method of US Patent Specification No. 3,485,722 utilizing an ergocryptine-producing strain deposited under No. ATCC 20019; and the method of Belgian Patent Specification No. 824,987 utilizing a  $\beta$ -ergocryptine; and ergosine-producing strain deposited in the home collection of Società Farmaceutica Italia under No. FI 7374.
- 50 It appears from the above that these known strains produce not only the alkaloid(s) applied in the production of ergotamine, but ergot alkaloids other than ergotamine type, too. Thus, with these strains, fermentation is not selective to ergotamine.
- Hungarian research workers were the first in selecting *Claviceps purpurea* strains which produce primarily ergocornine,  $\alpha$ -ergocryptine and  $\beta$ -ergocryptine (see, for example strain No. MNG 0022, see Hungarian Patent Specification No. 152,238, and strain No. MNG 0088, see Hungarian Patent Specification No. 164,816). It has remained, however, an unsolved problem to control the ratio of the alkaloids produced by these strains during the fermentation process. The ratio of the three alkaloids produced could be adjusted to the required value only after fermentation by separating the individual components of the alkaloid mixture and mixing them again in the proper ratio. However, the individual ergot alkaloid components are difficult to separate from each other.
- 60 Swiss Patent Specification No. 577,556 describes a process based on the simultaneous utilization of two strains. According to this method a strain which produces ergocornine, ergocryptine and isomers thereof is cultivated on a culture medium together with an ergocry-

tine-producing strain, and the alkaloids are produced simultaneously in a non-specified ratio. Thus, the alkaloid ratio cannot be adjusted by this method, either. Further problems arise from the fact that when two strains are applied simultaneously, fermentation is much more difficult to control than with the cultivation of a single strain.

- 5 H. Kobel (lecture held on the 1977 session of the Federation of the European Microbiological Societies) recognized that the biosynthesis of peptide alkaloids can be influenced by certain amino acids. More particularly, he presented that the biosynthesis of ergocornine, which contains valine in the peptide moiety, can be promoted by adding valine to the mixture, whereas the biosynthesis of  $\alpha$ -ergocryptine, which contains leucine in the peptide chain, can be promoted by introducing leucine. In contrast, the bio-synthesis of  $\beta$ -ergocryptine, which contains isoleucine in the peptide moiety, cannot be influenced favourably by introducing isoleucine. As a probable explanation of this strange phenomenon it was presumed that isoleucine inhibits the growth of fungus strains capable of producing  $\beta$ -ergocryptine. 10

- Since, generally the fermentation broths of the known strains which produce ergocryptine or ergocornine and ergocryptine contain just  $\beta$ -ergocryptine in a ratio less than required, the problem of adjusting the proper ratio has still remained unsolved. Therefore, we attempted to find a way of influencing the fermentation of *Claviceps purpurea* variant strains in a favourable direction. 15

- We have unexpectedly found that when, instead of isoleucine, a compound in the biosynthetic path of isoleucine (further on: a bioprecursor of isoleucine) is applied to influence the alkaloid production of known *Claviceps purpurea* variant strains, the ratio of  $\beta$ -ergocryptine increases in the fermentation broth. Consequently, the bioprecursors of isoleucine do not inhibit the growth of the fungus strains. 20

- It has also been found that the alkaloid production can also be controlled appropriately by compounds which promote the formation of isoleucine via biochemical control (further on: bioccontrolling compounds). Both the bioprecursors and the bioccontrolling compounds are ketoacids, hydroxyacids and amino acids of 4 to 6 carbon atoms, the biosynthesis of which starts from aspartic acid or aspartic acid phosphate. 25

- We have also attempted to influence the fermentation in the required direction by a new variant strain obtained by selective cultivation. In these tests we succeeded in isolating a new variant of *Claviceps purpurea* with a yeast-like morphology, deposited at the Hungarian National Collection on 9th May, 1979 under No. MNG 00186. This strain produces primarily ergocornine and  $\beta$ -ergocryptins, thus it can be applied to enrich the proportion of  $\beta$ -ergocryptine in fermentation broths. 30

- Furthermore, it has been found that if the new variant strain is used for alkaloid production, and a bio-precursor of isoleucine or a bioccontrolling compound which promotes the fermentation of isoleucine is added to the fermentation broth, the total alkaloid level of the broth increases, without influencing significantly the ratio of the individual alkaloids produced. 35

- Accordingly, we provide a method for controlling the level and distribution of alkaloids produced by *Claviceps purpurea* variant strains capable of producing primarily ergocornine,  $\alpha$ -ergocryptine and  $\beta$ -ergocryptine under saprophytic fermentation conditions. According to the invention a compound of the biosynthetic path of isoleucine or a compound which promotes the formation of isoleucine by biochemical control is introduced to the fermentation broth as controlling substance for part or all of the fermentation process. 40

- In the process of the invention a *Claviceps purpurea* strain which produces primarily ergocornine,  $\alpha$ -ergocryptine and  $\beta$ -ergocryptine, preferably a variant strain deposited under No. MNG 0022, MNG 0088 or MNG 00186, is used as alkaloid-producing strain. 45

- Fermentation is preferably performed in a submerged culture under aerobic conditions, utilizing a liquid culture broth which contains carbon and nitrogen sources, mineral salts and optionally other additives as well. 50

The strain is generally fermented at 20 to 26°C for 4 to 8 days; the pH of the culture medium is generally maintained between 5.2 and 6.8.

- Fermentation is performed, generally in a manner known *per se*, in the presence of an additive which controls the ratio of the alkaloids produced. As additive controlling the ratio of the alkaloids a bioprecursor of isoleucine [Lehninger Biochemistry; Worth Publ. Inc. N.Y. (1975), p. 704] or a bioccontrolling agent which promotes the formation of isoleucine is applied. 55

- The bioprecursors of isoleucine and the sequence of their formation is as follows:  $\alpha$ -ketobutyric acid [formed through homoserine and threonine or 3-methylaspartic acid (alternatively 2-amino-3-methylsuccinic acid) and methylolallic acid (alternately 2-methyl-3-oxosuccinic acid)], which converts in turn to  $\alpha$ -acetyl- $\alpha$ -hydroxybutyric acid,  $\alpha$ , $\beta$ -dihydroxy- $\beta$ -methylvaleric acid and  $\alpha$ -keto- $\beta$ -methylvaleric acid. 60

- From biochemical aspects, the bioccontrolling agents which promote the formation of isoleucine belong to the so-called aspartate family, i.e. their biosynthesis starts from aspartic acid or aspartic acid phosphate. These compounds are primarily ketoacids, hydroxyacids or amino acids of 4 to 6 carbon atoms, of which homocysteine and/or methionine are the most preferred. 65

The compound which regulates alkaloid production is preferably applied in an amount of 0.01 to 10 kg/m<sup>3</sup> of fermentation broth, most preferably 0.05 to 5.0 kg/m<sup>3</sup> of fermentation broth. The regulating additive is desirably applied as an aqueous or slightly acidic aqueous solution, which is introduced into the fermentation broth after sterilization. The solution may be added either at once or in portions; alternately the solution can be introduced continuously during a certain period of fermentation.

The total alkaloid content of the fermentation broth was determined by photometry on the basis of colour reactions. We do not consider this value as a specific characteristic of the process, although previous patent specifications frequently characterize the production levels in terms of the total alkaloid content determined by spectrophotometry.

To characterize the fermentation process, the individual ergotoxine components were determined separately by elution chromatography or quantitative liquid chromatography.

The invention is elucidated in detail by the aid of the following non-limiting Examples.

15

#### Example 1

A culture of *Claviceps purpurea* MNG 0022 variant strain grown on AIC agar culture medium is inoculated onto 200 ml of a GK culture medium filled into a conic flask of 750 ml capacity, and is incubated for 3 days at 24°C on a rotary shaker (300 r.p.m.). The resulting broth is applied to inoculate 5 litres of an St culture medium filled into a laboratory fermenter of 10 l capacity, and the mixture is fermented for 7 days at 24°C under stirring at 240 r.p.m. and aerating at a rate of 0.5 litres of air/litre of fermentation broth/min. In the 40th, 64th, 88th and 112th hours of fermentation a 10% aqueous solution of methyl-oxalacetic acid is added to the broth as bioprecursor in an amount of 0.5 g of precursor/1 litre of fermentation broth. The ergocornine : ergocryptine ratio reaches the optimum level in the fermentation broth on the 7th day. At this stage fermentation is stopped. The total alkaloid level, determined by colour reaction, is 1150 γ/ml. According to thin layer of chromatography [J. Chrom. 87, 433 (1973)] the fermentation broth contains 300γ/ml of ergocornine and 180γ/ml of ergocryptine, and the dextrorotatory epimers thereof amount to 1107/ml. Based on high pressure liquid chromatography [J. Pharm. Sci. 67, 98 (1978)], the ratio of α- and β-ergocryptine is 66:34.

The alkaloids are separated from the fermentation broth in a manner known per se.

The compositions of the culture media utilized in this Example are as follows:

<i>AIC agar medium:</i>		
35	mannitol	40.0 g
	citric acid	7.0 g
	corn steep liquor	2.0 g
	potassium dihydrogen phosphate	1.0 g
	magnesium sulfate	0.3 g
40	agar powder (Difco-Registered Trade Mark)	25.0 g
	ammonium hydroxide to pH 5.2-5.3	
	water	to 1000 ml

The pH of the culture medium is adjusted to the required value (5.2-5.3) during boiling. Thereafter the culture medium is filled into test tubes in portions of 6 ml each, sterilized, and slant cultures are prepared.

<i>GK culture medium:</i>		
	tryptamine	7.0 g
50	citric acid	4.1 g
	potassium dihydrogen phosphate	0.3 g
	magnesium sulfate	0.3 g
	ammonium hydroxide to pH 5.7-5.8	
55	water	to 840 ml

84 ml or 168 ml portions of the above mixture are filled into flasks, and 16 ml or 32 ml, respectively, of a 50% glucose solution are added under sterile conditions.

<i>St culture medium:</i>		
	100.0 g	
sucrose	10.0 g	
succinic acid	0.25 g	
5 potassium dihydrogen phosphate	0.25 g	5
magnesium sulfate	1.0 g	
ammonium nitrate	1.0 g	
calcium chloride	1.0 g	
ammonium hydroxide to pH 5.2-5.3		
10 water	to 1000 ml	10

The culture medium is sterilized in portions of 0.1, 5 or 100 litres.

#### Example 2

15	A culture of <i>Claviceps purpurea</i> MNG 0088 variant strain grown on AIC agar culture medium is inoculated onto 200 ml of a GK culture medium filled into a conic flask of 750 ml capacity, and is incubated for 3 days at 24°C on a rotary shaker (300 r.p.m.). The resulting broth is applied to inoculate 5 litres of a TC 54 culture medium filled into a laboratory fermenter of 10 l capacity, and the mixture is fermented for 3 days at 24°C under stirring at 240 r.p.m. and	15
20	aerating at a rate of 0.5 litres of air/litre of fermentation broth/min. The resulting broth is applied to inoculate 100 litres of an St culture medium filled into an acid-fast fermenter equipped with a stirrer, and the mixture is fermented for 6 days at 24°C under stirring at 120 r.p.m. and aerating at a rate of 0.3 litres of air/litre of fermentation broth/min. In the first 5 days of fermentation a 5 % aqueous solution of $\alpha$ -ketobutyric acid is added to the broth as	20
25	precursor at a rate of 20 ml/hour.	25
30	The total alkaloid level of the broth obtained after stopping fermentation is 920 $\gamma$ /ml. The concentrations of the individual alkaloids were determined by the chromatographic methods described in Example 1. According to this measurement the broth contains 260 $\gamma$ /ml of ergocornine, 155 $\gamma$ /ml of $\alpha$ -ergocryptine and 95 $\gamma$ /ml of $\beta$ -ergocryptine, furthermore 80 $\gamma$ /ml of ergocorninine-cryptinine.	30

The compositions of the AIC, GK and St culture media are the same as given in Example 1.

The TC-54 culture medium has the following composition:

35	sucrose	100.0 g	35
	citric acid	10.0 g	
	sodium chloride	10.0 g	
	potassium dihydrogen phosphate	0.5 g	
	magnesium sulfate	0.5 g	
40	ammonium hydroxide to pH 5.7-5.8		40
	water	to 1000 ml	

The culture medium is sterilized in a laboratory fermenter in portions of 5 litres.

45	<i>Example 3</i>	45
	A culture of <i>Claviceps purpurea</i> MNG 0088 variant strain grown on St agar culture medium is inoculated onto 100 ml of a GK culture medium filled into a conic flask of 500 ml capacity, and is incubated for 3 days at 24°C on a rotary shaker (300 r.p.m.). 10 ml of the resulting culture are applied to inoculate 100 ml of a T 25 culture medium, and the mixture is incubated for 5	
50	days at 20°C under shaking as described above. In the 20th hour of fermentation 0.5 g of threonine are added to the broth as precursor. On the 5th day of fermentation the total alkaloid level of the broth amounts to 1200 $\gamma$ /ml. The concentrations of ergocornine and ergocryptine were determined as described in Example 1. According to this measurement the broth contains 260 $\gamma$ /ml of ergocornine, 140 $\gamma$ /ml of $\alpha$ -ergocryptine and 80 $\gamma$ /ml of $\beta$ -ergocryptine. The total	50
55	amount of ergocorninine and -cryptinine is 130 $\gamma$ /ml.	55

The composition of the GK culture medium is the same as described in Example 1.

*St agar culture medium:*

60	25 g of powdered agar (Difco) are added to each litre of the St culture medium with the composition given in Example 1, the resulting mixture is boiled, then distributed to flasks in portions of 6 ml each, sterilized, and slant cultures are prepared.	60
	<i>T 25 culture medium:</i>	

	sucrose	300.0 g	
	citric acid	15.0 g	
	yeast extract	1.0 g	
5	potassium dihydrogen phosphate	0.5 g	5
	magnesium sulfate	0.5 g	
	ammonium hydroxide to pH 5.2-5.3		
	water	to 1000 ml	

- 10 The culture medium is distributed to flasks in portions of 100 ml and sterilized. 10

#### Example 4

- One proceeds as described in Example 3 with the difference that 0.5 g of homoserine are added to the broth as precursor instead of threonine. On the 5th day of fermentation the total alkaloid level of the broth amounts to 880  $\gamma$ /ml. The broth contains 220  $\gamma$ /ml of ergocornine, 15 150  $\gamma$ /ml of  $\alpha$ -ergocryptine and 80  $\gamma$ /ml of  $\beta$ -ergocryptine. The total amount of ergocornine and -cryptine is 180  $\gamma$ /ml 15

#### Example 5

- One proceeds as described in Example 3 with the difference that 0.05 g of homocysteine are added to the broth as precursor, instead of threonine. On the 5th day of fermentation the total alkaloid level of the broth amounts to 700  $\gamma$ /ml. The broth contains 190  $\gamma$ /ml of ergocornine, 85  $\gamma$ /ml of  $\alpha$ -ergocryptine and 90  $\gamma$ /ml of  $\beta$ -ergocryptine. The total amount of ergocornine and ergocryptine is 150  $\gamma$ /ml. 20

- 25 Example 6 25

- A culture of *Claviceps purpurea* MNG 00186 variant strain grown on St-ager culture medium is inoculated onto 100 ml of a GK culture medium filled into a conic flask of 500 ml capacity, and is incubated for 4 days at 24°C on a rotary shaker (300 r.p.m.). 10 ml portions each of the resulting culture are applied to inoculate 8 flasks containing 100 ml of St culture medium, each. 30 The cultures are fermented for 7 days at 24°C under shaking as described above. A solution of 0.02 g of methionine in 2 ml of water is added to 4 of the 8 flasks in the 24th and 48th hours of fermentation, whereas the remaining 4 flasks, to which no precursor is added, serve as controls. Fermentation is stopped on the 7th day, the control broths (i.e. the contents of the flasks without precursor) are combined, and the alkaloid content of the broth is determined. The 35 broth contains 80  $\gamma$ /ml of ergocornine, 15  $\gamma$ /ml of  $\alpha$ -ergocryptine and 30  $\xi$ /ml of  $\beta$ -ergocryptine. 35

- The contents of the flasks to which precursor was added are combined as well, and the alkaloid content of the broth is determined. The broth contains 250  $\gamma$ /ml of ergocornine, 50  $\gamma$ /ml of  $\alpha$ -ergocryptine and 100  $\gamma$ /ml of  $\beta$ -ergocryptine.

- 40 The compositions of culture media GK, St and St-agar are the same as given in Examples 1 and 3, respectively. 40

#### CLAIMS

1. A method for controlling the level and distribution of alkaloids produced by *Claviceps purpurea* variant strains capable of producing primarily ergocornine,  $\alpha$ -ergocryptine and  $\beta$ -ergocryptine under asaprophytic fermentation conditions, wherein a compound of the biosynthetic path of isoleucine or a compound which promotes the formation of isoleucine by biochemical control is introduced to the fermentation broth as a controlling substance for part or all of the fermentation process. 45

2. A method as claimed in claim 1 wherein the controlling substance is methylxalacetic acid,  $\alpha$ -ketobutyric acid, threonine and/or homoserine, said substance being a compound of the biosynthetic path of isoleucine. 50

3. A method as claimed in claim 1 wherein the controlling substance is homocysteine and/or methionine, said substance being a compound which promotes the formation of isoleucine by biochemical control. 55

4. A method as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the controlling substance is used in an amount of 0.01 to 10 kg/m<sup>3</sup> of fermentation broth.

5. A method as claimed in claim 4 wherein the controlling substance is used in an amount of 0.05 to 5.0 kg/m<sup>3</sup> of fermentation broth.

- 60 6. A method as claimed in any of claims 1 to 5 wherein the strain of *Claviceps purpurea* used is selected from strains MNG 0022, MNG 0088 and MNG 00186. 60

7. A method as claimed in any of claims 1 to 6 wherein fermentation is performed at from 20 to 26°C from 4 to 8 days at a pH between 5.2 and 6.8.

8. A method for producing alkaloids substantially as hereinbefore described.

- 65 9. A method for producing alkaloids substantially as hereinbefore described with reference to 65



any of Examples 1 to 6.

---

Printed for Her Majesty's Stationery Office by Burgess & Son (Abingdon) Ltd.—1982.  
Published at The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.



(18) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26770

(P2004-26770A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A 61 K 7/09

F 1

A 61 K 7/09

テーマコード(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-188844 (P2002-188844)  
 (22) 出願日 平成14年6月28日(2002.6.28)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)  
 テフロン

(71) 出願人 592255176  
 株式会社ミルボン  
 大阪府大阪市都島区善導寺町2丁目3番3  
 5号  
 (74) 代理人 100078064  
 弁理士 三輪 誠雄  
 (72) 発明者 小原 彰  
 大阪市旭区赤川2丁目17番2号 株式会  
 社ミルボン内  
 (72) 発明者 高橋 洋  
 大阪市旭区赤川2丁目17番2号 株式会  
 社ミルボン内  
 (72) 発明者 金山 勝美  
 大阪市旭区赤川2丁目17番2号 株式会  
 社ミルボン内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 縮毛矯正用第1剤およびそれを用いた縮毛の矯正処理方法

(57) 【要約】

【課題】 縮毛矯正処理による毛髪の損傷が少なく、縮毛矯正処理後の毛髪にしっとり感とやわらかさを付与することができる縮毛矯正用第1剤を提供する。

【解決手段】 還元剤とアルカリ剤を含有する縮毛矯正用第1剤であって、グルコン酸とトレハロースを含有させることによって、縮毛矯正用第1剤を構成する。

上記グルコン酸の含有量としては0.05～5質量%が好ましく、トレハロースの含有量として0.05～5質量%が好ましい。そして、上記アルカリ剤としてはモノエタノールアミンやアンモニア水が好ましく、また、上記縮毛矯正用第1剤は、縮毛に塗布後、表面温度が100～180℃の高温整髪用アイロンを用いて縮毛の矯正処理をするのに適している。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

還元剤とアルカリ剤を含有する縮毛矯正用第1剤であって、グルコン酸とトレハロースを含有することを特徴とする縮毛矯正用第1剤。

## 【請求項2】

グルコン酸の含有量が0.05～5質量%であり、トレハロースの含有量が0.05～5質量%であることを特徴とする請求項1記載の縮毛矯正用第1剤。

## 【請求項3】

アルカリ剤がモノエタノールアミンおよび/またはアンモニア水であることを特徴とする請求項1または2記載の縮毛矯正用第1剤。

## 【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の縮毛矯正用第1剤を縮毛に塗布後、表面温度が100～180℃の高温整髪用アイロンを用いて縮毛の矯正処理をすることを特徴とする縮毛の矯正処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、縮毛を矯正処理するための縮毛矯正用第1剤およびそれを用いた縮毛の矯正処理方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に縮毛を真っ直ぐに矯正するための縮毛矯正処理いわゆるストレートパーマ処理では、縮毛に縮毛矯正用第1剤を塗布後に縮毛矯正効果を高めるため毛髪を真っ直ぐに保持した状態で高温整髪用アイロンで数秒間プレス処理するか、あるいは縮毛矯正用第1剤を塗布後真っ直ぐに保持した毛髪上に高温整髪用アイロンを数回滑らせるようにして接触させることが行われている。しかしながら、そのような高温整髪用アイロンとの接触による熱によって毛髪の表面から過度に水分が除去されて、毛髪が損傷を受け、毛髪がバサバサした感触になるという問題があった。そのため、高温整髪用アイロンからの熱による毛髪の損傷を防止することを目的として、縮毛矯正用第1剤に高分子やシリコンなどを配合することが行われている。

## 【0003】

しかしながら、縮毛矯正用第1剤に高分子やシリコンなどを配合した場合、縮毛矯正処理後の毛髪にゴワゴワとした硬い感触が生じることが確認されている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来の縮毛矯正用第1剤の問題点を解決し、繰り返し縮毛の矯正処理をしても毛髪の損傷が少なく、毛髪にしっとり感とやわらかさを付与することができる縮毛矯正用第1剤を提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、還元剤およびアルカリ剤を含有する縮毛矯正用第1剤に、グルコン酸とトレハロースを含有させることによって、上記課題を解決したものである。

## 【0006】

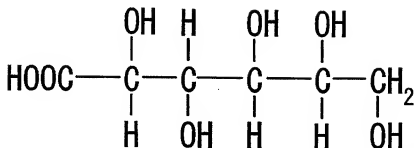
すなわち、本発明は、糖類の一種であるトレハロースを、通常、金属封鎖剤として使用されているグルコン酸と組み合わせて縮毛矯正用第1剤中に含有させておく、高温整髪用アイロンを用いた場合においても非常に高い保湿効果を得ることができ、前記のような保水成分の減少に基づく毛髪の損傷を防止することができるとともに、毛髪にしっとり感とやわらかさを付与できることを見出すことによって、完成されたものである。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明において用いるグルコン酸は、下記の式

【化1】

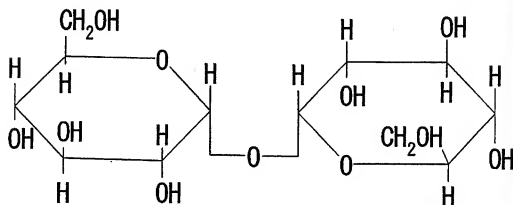


で示され、本発明において、このグルコン酸は、トレハロースとの相乗効果により保湿効果を高める作用をするが、このグルコン酸の縮毛矯正第1剤への含有量としては、0.05～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。グルコン酸の縮毛矯正第1剤中の含有量が0.05質量%より少ない場合は、保湿効果を充分に高めることができないおそれがあり、グルコン酸の縮毛矯正第1剤中の含有量が5質量%より多い場合は、毛髪にべたべたした感触を生じさせたり、縮毛矯正効果を減少させるおそれがある。

【0008】

本発明において用いるトレハロースは、下記の式

【化2】



で示され、本発明において、このトレハロースは、グルコン酸との相乗作用により、毛髪の保湿効果を高め、縮毛の矯正処理時に毛髪中の水分が奪われて毛髪が損傷を受けるのを防止するとともに、毛髪にしっとり感とやわらかさを付与する作用を有しているが、このトレハロースの縮毛矯正第1剤中の含有量としては、0.05～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。トレハロースの縮毛矯正第1剤中の含有量が0.05質量%より少ない場合は、毛髪の保湿効果を充分に高めることができないおそれがあり、トレハロースの縮毛矯正第1剤中の含有量が5質量%より多い場合は、毛髪にべたべたした感触を生じさせるおそれがある。

【0009】

本発明の縮毛矯正第1剤には、従来の縮毛矯正第1剤と同様に、還元剤とアルカリ剤とを含有させているが、その還元剤としては、例えば、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオ乳酸、チオグリコール酸モノグリセリン、システアミン、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩などの還元性のあるチオ化合物やシステイン、システイン塩酸塩、N-アセチル-L-システインなどの還元性のあるアミノ酸化合物などが挙げられる。そして、この還元剤の縮毛矯正第1剤中の含有量としては、1～11質量%が好ましく、特に4～9質量%が好ましい。

## 【0010】

また、アルカリ剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、炭酸水素アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水などが用いられるが、特にモノエタノールアミンやアンモニア水が好ましい。そして、このアルカリ剤の縮毛矯正用第1剤中の含有量（ただし、アンモニア水の場合は、アンモニアの量として）としては、0.25～10質量%が好ましく、特に0.5～7質量%が好ましい。

## 【0011】

本発明の縮毛矯正用第1剤は、例えば、水または水を主剤とする液に、上記還元剤、アルカリ剤、グルコン酸およびトレハロースを必須成分として配合し、さらに必要に応じて、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン化セルロース、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビトールなどのポリオール、増粘剤、パール化剤、香料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、グルコン酸以外の金属封鎖剤、抗炎症剤、防腐剤などを適宜配合し、それらの成分を上記水または水を主剤とする液に溶解または分散させることによって調整される。ただし、本発明の縮毛矯正用第1剤において、各成分の配合順序は特に問題でなく、最終的に調整された縮毛矯正用第1剤中に還元剤、アルカリ剤、グルコン酸およびトレハロースが必須成分として含有されていばよい。

## 【0012】

本発明の縮毛矯正用第1剤を用いて縮毛を矯正処理する一例を示すと、まず、縮毛に本発明の縮毛矯正用第1剤を塗布し、縮毛を真っ直ぐに伸ばして、5～30分間放置した後、水洗し、その後、水分がほぼ残らない状態で乾燥するか、または水分が一部残った状態（好ましくは80～90%の乾燥度）で乾燥する。

## 【0013】

ついで、この状態（つまり、上記縮毛矯正用第1剤が縮毛の組織中に浸透した状態）で縮毛を表面温度が100～180℃の高温整髪用アイロンにより矯正処理する。これにより、縮毛は真っ直ぐに伸ばされた状態で毛髪中のジスルフィド結合が還元剤で還元開裂されてメルカプト基が生成する。そして、この高温整髪用アイロンによる矯正処理後は、従来と同様に縮毛矯正用第2剤で毛髪中のメルカプト基（ジスルフィド結合の切断により生成したメルカプト基）を酸化してジスルフィド結合を元の位置とは異なる位置で再生させ、縮毛を真っ直ぐ（ストレート）に矯正した状態で固定化する。

## 【0014】

本発明の縮毛矯正用第1剤に引き続き使用する縮毛矯正用第2剤としては、従来と同様のものでもよく、例えば、臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過酸化水素などの酸化剤を1～20質量%、好ましくは2～12質量%含有する縮毛矯正用第2剤が用いられる。

## 【0015】

上記高温整髪用アイロンは、表面温度を100～180℃に加熱でき、縮毛を矯正処理することができるものであれば特に特定のものに限定することなく各種のものをを用い得るが、例えば、図1に示すものが好適に用いられる。この図1に示す高温整髪用アイロンは、握り部4と、電熱ヒーターを備えたプレート部6と、前記握り部4とプレート部6との間に位置する支点部5とを有する本体1と、前記握り部4と対向するレバー部15と、電熱ヒーターを備え、本体1のプレート部6に対向するプレート部17と、前記レバー部15とプレート部17との間に位置する支点部16とを有し、その支点部16が前記本体1の支点部5に回動自在に支持されている挟み部材2とから構成されていることを特徴としている。

## 【0016】

この高温整髪用アイロンに関しては、例えば、本出願人が出願した特開2000-014438号公報に詳しく開示されているが、この高温整髪用アイロンについて説明すると、本体1は、握り部4と、その握り部4の前端から下方に延びる支点部5と、その支点部5の下端から前方に延びるプレート部6とを有する。そして、図2に示すように、本体1は

左右に2分割した半体1a、1bとして成形され、半体同士を合わせて接合することにより、一体の本体1となる。本体1のプレート部6には矩形状の凹所7が設けられ、その凹所7内に面状のヒーターHを収容したプレート8が露出する状態で収容される。なお、凹所7の側壁には凹溝7aが形成されており、プレート8の側面の突条8aと嵌合して外れにくいようにしている。

【0017】

前記支点部5および握り部4も内部が空洞になっており、ヒーターHを加熱する電源コード（図示せず）が通され、ON-OFFスイッチ（図示せず）を介して握り部4の後端などから外部に出るようにしている。さらに、支点部5の前面と、支点部5の後面から握り部4の前端の下部にかけて、それぞれ挟み部材2を通すための矩形状の開口部9、10が形成されている。また、支点部5の内部の側壁には、挟み部材2を回転自在に支持するための円筒状の軸受部11と、バネ12の上端を受けるバネ受け13とが突設されている。バネ12は挟み部材2をその前端側が常時開くように回転付勢するものである。プレート部6の周囲には、断面半円状の突条14が設けられている。

【0018】

他方、挟み部材2は、図1のように組み立てたときの本体1の握り部4の下方に来るレバ一部15と、そのレバ一部15の前端の上部から前方に延びる支点部16と、支点部16と前端から前方に延びるプレート部17とを備えている。上記プレート部17は左右に分割されて製造され、プレート部17の一方の半体17aが支点部16の前端に連結された状態で一体成形されている。そして、他方の半体17bはヒーターHおよびプレート18を収容した後に接合されるようにしている。挟み部材2のプレート部17についても、その周囲に突条14が設けられている。

【0019】

挟み部材2の支点部16の後側の部分16bは、前面の部分16aより下側にずらせた形態にしている。支点部16の後側の部分16bには、水平方向の孔21が形成されている。この孔21は、挟み部材2を本体1に回転自在に連結する回転軸22が通される部分である。また、その孔21の後方に縦向きの有底の穴23が形成されている。この穴23はバネ12の下部を収容保持するためのものである。

【0020】

挟み部材2のレバ一部15は中央部で折れ曲がり、後端側が斜め下方に延びるようにしている。それにより薬指や小指をしっかりとかけることができる。

【0021】

上記の本体1のプレート部16および挟み部材2のプレート部17の側面から表面にかけては、フロッキ処理（植毛加工）を行なって、肌当たったときに感ずる熱を緩和するようにしている。フロッキ処理は、プレート部の表面をナフサで落かし、ナイロンパイル繊維を垂直に立たせるように植毛するなどにより行なうことができる。さらにプレート8、18の表面側にはテフロン加工などの摩擦を低減する表面処理を行なうことにより、毛髪の滑りをよくしている。またテフロン加工を行なうことにより、非粘着性、耐熱性、耐食性を向上させることができる。なお、図1の符号24はヒーターHに通電していることを示すパイロットランプである。

【0022】

そして、上記高温整髪用アイロンにより縮毛矯正処理するには、縮毛に縮毛矯正用第1剤を塗布し、上記縮毛を真っ直ぐに伸ばした状態で、上記高温整髪用アイロンの本体1のプレート部6と挟み部材2のプレート部17との間に挟んで加熱加圧するか、あるいは挟んだ状態で毛髪上をすべらせつつ加熱加圧する。

【0023】

本発明において、高温整髪用アイロンの表面温度を100～180℃に設定しているのは、高温整髪用アイロンの表面温度が100℃より低い場合は、温度が低すぎるために縮毛を十分に矯正処理することができず、高温整髪用アイロンの表面温度が180℃より高い場合は、毛髪が損傷を受け、毛髪の艶や均一なスベリ感が低下するという理由によるもの

である。

【0024】

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は実施例に例示のものにのみ限定されることはない。なお、以下の実施例などにおいて、溶液や分散液などの濃度を示す％は、特にその単位を付記しないかぎり、質量％を示す。

【0025】

実施例1～4および比較例1～3

表1に示す組成で実施例1～4の縮毛矯正用第1剤を調製し、表2に示す組成で比較例1～3の縮毛矯正用第1剤を調製した。なお、各成分の配合量（縮毛矯正用第1剤中における含有量）は質量部であり、精製水の「残余」とは全体を100質量部とするのに必要な配合量をいう。これらは、以下の組成を示す表においても同様であり、調製された縮毛矯正用第1剤は、実施例1～4および比較例1～3とも、その剤型は乳化型組成物である。

【0026】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
チオグリコール酸アンモニウム	7.0	7.0	7.0	7.0
モノエタノールアミン	4.0	4.0	4.0	4.0
グルコン酸	0.05	0.1	2.0	5.0
トレハロース	0.05	2.0	0.1	5.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5
香料	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余

【0027】

【表2】



	比較例		
	1	2	3
チオグリコール酸アンモニウム	7.0	7.0	7.0
モノエタノールアミン	4.0	4.0	4.0
グルコン酸	—	5.0	—
トレハロース	—	—	5.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム	2.0	2.0	2.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.5	0.5	0.5
香料	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余

【0028】

そして、上記実施例1～4および比較例1～3の縮毛矯正用第1剤と組み合わせ使用する縮毛矯正用第2剤を表3示す組成で調製した。そして、調製された縮毛矯正用第2剤の剤型は乳化型組成物であり、この縮毛矯正用第2剤は実施例1～4および比較例1～3の縮毛矯正用第1剤のいずれに対しても共通して使用するものである。

【0029】

【表3】

縮毛矯正用第2剤	
臭素酸ナトリウム	7.0
リン酸水素二ナトリウム	2.0
リン酸(85%)	0.01
塩化セチルトリメチルアンモニウム	2.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.5
精製水	残余

【0030】

上記のように調製した実施例1～4および比較例1～3の縮毛矯正用第1剤と縮毛矯正用第2剤とを用いて、毛束に対してそれぞれ下記に示すように高温蒸髪用アイロンを用いた縮毛矯正処理を行い、その特性評価をした。

【0031】

縮毛矯正処理：

同一人から採取した縮毛(いわゆる、くせ毛)で長さ22cm(ただし、伸ばさずに自然の状態で測定)で重さ1.5gの毛束を作成し、その毛束を10%ラウリル硫酸ナトリウム

ム水溶液で洗浄し、乾燥した後、前記実施例1～4および比較例1～3の縮毛矯正用第1剤をそれぞれ3.0gずつ塗布し、ストレート（真っ直ぐ）に伸ばした状態で、室温で15分間放置した後、水洗し、ドライヤーにて水分が一部残った状態で乾燥した。その後、前記した構造で表面温度を180℃に設定した高温整髪用アイロンを毛髪の根元から毛先にかけ約3秒間すべらせるようにして加熱加圧下で毛髪の表面に接触させ、それを3回繰り返した。ついで、それぞれの毛束に対して前記縮毛矯正用第2剤を3.0gずつ塗布し、室温で10分間放置した後、水洗し、24時間自然乾燥して縮毛矯正処理を終了した。

【0032】

上記高温整髪用アイロンを用いた縮毛矯正処理後の毛髪の縮毛矯正効果、しっとり感、やわらかさおよび感触について評価した。その結果を表4に示す。なお、上記縮毛矯正処理後の毛髪の縮毛矯正効果、しっとり感、やわらかさおよび感触の評価方法はそれぞれ次の通りである。

【0033】

縮毛矯正効果：

上記縮毛矯正処理の毛髪を専門の美容技術者6名に目視によって観察させ、縮毛がどの程度ストレート（真っ直ぐ）になっているかを評価させた。そして、その評価結果を表4への表示にあたっては、6名全員がストレートになっていると評価したものを「有り」という表現で示す。

【0034】

しっとり感：

上記縮毛矯正処理後の毛髪のしっとり感について専門の美容技術者6名により官能評価を行った。その結果を表4に示す。ただし、表4への評価結果の表示にあたっては、評価結果を次の基準により記号化して示す。

【0035】

◎：6名の美容技術者のうち5～6名が、優れていると評価した。

○：6名の美容技術者のうち3～4名が、優れていると評価した。

△：6名の美容技術者のうち2名が、優れていると評価した。

×：6名の美容技術者のうち1名以下が、優れていると評価した。

【0036】

やわらかさ：

上記縮毛矯正処理後の毛髪のやわらかさについて専門の美容技術者6名により官能評価を行った。その結果を表4に示す。ただし、表4への評価結果の表示にあたっては、前記のしっとり感と同様に、評価結果を次の基準により記号化して示す。

【0037】

◎：6名の美容技術者のうち5～6名が、優れていると評価した。

○：6名の美容技術者のうち3～4名が、優れていると評価した。

△：6名の美容技術者のうち2名が、優れていると評価した。

×：6名の美容技術者のうち1名以下が、優れていると評価した。

【0038】

感触：

上記縮毛矯正処理後の毛髪の感触についても専門の美容技術者に評価させ、バサバサ感があるものについては表4に「バサバサ」と表示し、バサバサ感がなく、感触が良好なものについては表4に「良好」と表示した。なお、この感触において、毛髪にバサバサ感がある場合は、高温整髪用アイロンを用いた縮毛矯正処理により毛髪が損傷を受けたことを示しており、感触が良好な場合は、上記の高温整髪用アイロンを用いた縮毛矯正処理でも毛髪が損傷を受けなかったことを示している。

【0039】

【表4】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
縮毛矯正効果	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
しっとり感	◎	◎	◎	◎	×	×	○
やわらかさ	◎	◎	◎	◎	×	×	△
感触	良 好	良 好	良 好	良 好	パサ パサ	パサ パサ	良 好

## 【0040】

表4に示す結果から明らかなように、実施例1～4および比較例1～3の縮毛矯正用第1剤のいずれを用いた場合にも、同様の縮毛矯正効果を示すが、実施例1～4の縮毛矯正用第1剤を用いた場合には、従来品に相当する比較例1の縮毛矯正用第1剤を用いた場合に比べて、縮毛矯正処理後の毛髪の感触が良く、縮毛矯正処理による毛髪の損傷が少ないことを示しており、かつ縮毛矯正処理後の毛髪がしっとり感とやわらかさを有していた。

## 【0041】

これに対して、従来品に相当する比較例1の縮毛矯正用第1剤を用いた場合は、縮毛矯正処理後の毛髪がパサパサしていて、縮毛矯正処理により毛髪が損傷を受けたことを示しており、また、縮毛矯正処理後の毛髪がしっとり感とやわらかさに欠けていた。また、グルコン酸を含有させたが、トレハロースを含有させていない比較例2の縮毛矯正用第1剤を用いた場合も、縮毛矯正処理後の毛髪がパサパサしていて、縮毛矯正処理により毛髪が損傷を受けたことを示しており、また、縮毛矯正処理後の毛髪がしっとり感とやわらかさに欠けていた。そして、グルコン酸を含有させずに、トレハロースを含有させた比較例3の縮毛矯正用第1剤を用いた場合は、縮毛矯正処理による毛髪の損傷が見受けられなかったが、実施例1～4の縮毛矯正用第1剤を用いた場合に比べて、縮毛矯正処理後の毛髪のしっとり感とやわらかさが劣っていた。

## 【0042】

つぎに、縮毛矯正処理による毛髪の損傷の有無を確認するために縮毛矯正処理後の毛髪の平衡水分量を測定した結果について示す。平衡水分量の測定方法は次に示す通りである。

## 【0043】

平衡水分量の測定方法：

上記実施例1および比較例1の縮毛矯正用第1剤を用いて縮毛矯正処理をした試料毛束から0.3g採取し、採取した試料毛束をシャーレに満たした蒸留水中に浸漬させて5分間放置する。

## 【0044】

その後、試料毛束を蒸留水中から取り出し、毛束表面の余分な水分を取り除き、その直後に質量を測定する。その後、25℃、湿度60％の条件下で2時間放置し、同様にその質量を測定して、下記の式により、平衡水分量を求める。

$$\text{平衡水分量 (\%)} = \frac{(C-A)}{(B-A)} \times 100$$

A: 試料毛束の質量 (g)

B: 直後 (0分後) の質量 (g)

C: 2時間後の質量 (g)

【0045】

得られた平衡水分量を表5に示すが、表5には縮毛矯正処理をする前の毛髪を未処理毛とし、その平衡水分量の値も示している。

【0046】

【表5】

	平衡水分量 (%)
実施例 1	25.2
比較例 1	18.8
未処理毛	27.3

【0047】

表5に示す結果から明らかなように、実施例1の縮毛矯正用第1剤で縮毛矯正処理した毛髪は、従来品に相当する比較例1の縮毛矯正用第1剤を用いて縮毛矯正処理した毛髪に比べて、平衡水分量が多く、実施例1の縮毛矯正用第1剤によれば、縮毛矯正処理による毛髪の損傷が少ないことを示していた。なお、上記実施例1の縮毛矯正用第1剤は、実施例1～4の縮毛矯正用第1剤においてグルコン酸やトレハロースの含有量が最も少ないことから、実施例2～4の縮毛矯正用第1剤のように、グルコン酸やトレハロースの含有量を増やしていくと、上記平衡水分量は、実施例1の縮毛矯正用第1剤を用いた場合より、より多くなり、未処理毛の平衡水分量により近づくものと考えられる。

【0048】

実施例5～6

前記実施例1～4では還元剤としてチオグリコール酸系のチオグリコール酸アンモニウムを用いて縮毛矯正用第1剤を調製したが、この実施例5～6では還元剤としてシステイン系のN-アセチル-L-システインを用いて表6に示す組成で縮毛矯正用第1剤を調製した。この実施例5～6の縮毛矯正用第1剤も剤型は乳化型組成物である。

【0049】

【表6】

	実施例	
	5	6
N-アセチル-L-システイン	9.0	2.0
モノエタノールアミン	4.0	6.0
グルコン酸	0.05	0.05
トレハロース	2.0	2.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム	2.0	2.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.5	0.5
香料	適量	適量
精製水	残余	残余

## 【0050】

そして、上記のように調製した実施例5～6の縮毛矯正第1剤と前記の縮毛矯正第2剤を用いて、下記に示すようにブリーチ剤に浸漬してダメージを与えた毛束に対してそれぞれ下記に示すように高温整髪用アイロンを用いた縮毛矯正処理を行い、その特性評価をした。

## 【0051】

縮毛矯正処理：

まず、毛束としては同一人から採取した縮毛（いわゆる、くせ毛）で長さ22cm（ただし、伸ばさずに自然の状態で測定）で重さ1.5gにしたものを準備し、この毛束をあらかじめ調製しておいたブリーチ剤（精製水に過酸化水素を3%、2.5%アンモニア水を4%溶解させ、pH10.2に調整したもの）中に30℃で30分間浸漬した後、水洗し、自然乾燥して試験用毛束とした。

## 【0052】

この試験用毛束に対して実施例5～6の縮毛矯正第1剤をそれぞれ3.0gずつ塗布し、以後、前記実施例1の場合などと同様に、ストレート（真っ直ぐ）に伸ばした状態で、室温で15分間放置した後、水洗し、ドライヤーにて水分が一部残った状態に乾燥した。その後、前記した構造で表面温度を180℃に設定した高温整髪用アイロンを毛髪の根元から毛先にかけて約3秒間すべらせるようにして加熱加圧下で毛髪の表面に接触させ、それを3回繰り返した。ついで、それぞれの毛束に対して前記縮毛矯正第2剤を3.0gずつ塗布し、室温で10分間放置した後、水洗し、24時間自然乾燥して縮毛矯正処理を終了した。

## 【0053】

上記高温整髪用アイロンを用いた縮毛矯正処理後の毛髪の縮毛矯正効果、しっとり感、やわらかさおよび感触について、前記実施例1の場合と同様に評価した。そして、その結果を表7に前記実施例1の場合と同様の表示方法で表示をした。

## 【0054】

【表7】

	実施例	
	5	6
縮毛矯正効果	有 り	有 り
しっとり感	○	◎
やわらかさ	○	◎
感触	良 好	良 好

## 【0055】

表7に示す結果から明らかなように、これら実施例5～6の縮毛矯正用第1剤を用いた場合にも、縮毛矯正効果が有り、縮毛矯正処理後の毛髪の感触が良く、縮毛矯正処理による毛髪の損傷が少ないことを示しており、かつ縮毛矯正処理後の毛髪がしっとり感とやわらかさを有していた。

## 【0056】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、縮毛矯正処理による毛髪の損傷が少なく、縮毛矯正処理後の毛髪にしっとり感とやわらかさを付与することができる縮毛矯正用第1剤を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の縮毛矯正用第1剤を用いて、縮毛矯正処理を行なう際に使用する高温整髪用アイロンの一例を模式的に示す斜視図である。

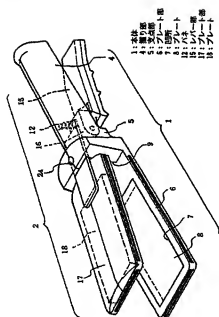
【図2】図1に示す高温整髪用アイロンの組み立て前の斜視図である。

## 【符号の説明】

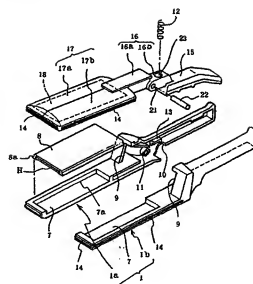
- 1 本体
- 2 挟み部材
- 4 握り部
- 5 支点部
- 6 プレート部
- 7 凹所
- H ヒーター
- 8 プレート
- 12 バネ
- 13 バネ受け
- 14 突条
- 15 レバー部
- 16 支点部
- 17 プレート部
- 18 プレート
- 21 孔
- 22 回転軸

23 穴

【図1】



【図2】



(72)発明者 藤井 一樹

大阪市旭区赤川 2 丁目 1 7 番 2 号 株式会社ミルボン内

F ターム(参考) 4C083 AB012 AB052 AB081 AB282 AB332 AC182 AC301 AC302 AC541 AC542

AC582 AC692 AC772 AD211 AD212 BB41 BB43 BB53 CC31 CC34

EE06 EE07 EE25 EE28



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-256410

(P2004-256410A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/09

F1

A61K 7/09

テーマコード(参考)

4C083

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-47125 (P2003-47125)  
(22) 出願日 平成15年2月25日(2003.2.25)(71) 出願人 592129095  
株式会社C A C  
千葉県流山市東初石2丁目186番地  
(74) 代理人 100066223  
弁理士 中村 政美  
(72) 発明者 山田 一  
千葉県流山市東初石2丁目186番地3  
(72) 発明者 山田 晃  
千葉県流山市東初石2丁目186番地3  
Fターム(参考) 4C083 AB082 AB282 AB312 AB331 AB332  
AC312 AC532 AC542 AC581 AC582  
AC771 AC772 AD201 AD202 AD211  
AD212 AD251 AD252 AD371 AD372  
CC34 DD06 EE10 EE25

(54) 【発明の名称】 パーマネントウェーブ剤

## (57) 【要約】

【解決手段】還元剤としてチオグリコール酸又はシステイン又はこれらの塩類を主成分として、単独または他の還元剤と混合するパーマネントウェーブ剤に、キシログルカン、ラミラン、クレスチンのいずれか又は全てを添加した多糖類水溶液を混合する。該パーマネントウェーブ剤に、ベクチン、デキストラン、ブドウ糖、プルラン、レンチナン、サイクロデキストリン、トレハロースのいずれか又は全てを添加する。

【効果】毛母細胞を活性化し、毛髪や頭皮を傷めることなく使用することが可能である。既に傷んだ毛髪や頭皮を治癒する効果もある。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

還元剤としてチオグリコール酸又はシステイン又はこれらの塩類を主成分として、単独または他の還元剤と混合するパーマネントウェーブ剤において、キシログルカン、ラミラン、クレスチンのいずれか又は全てを添加した多糖類水溶液を配合することを特徴とするパーマネントウェーブ剤。

## 【請求項2】

前記パーマネントウェーブ剤に、ベクチン、デキストラン、ブドウ糖、プルラン、レンチナン、サイクロデキストリン、トレハロースのいずれか又は全てを添加する請求項1記載のパーマネントウェーブ剤。

## 【請求項3】

前記パーマネントウェーブ剤に、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウムのいずれか又は全てを添加する請求項1記載のパーマネントウェーブ剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、毛母細胞を活性化すると共に、毛髪や頭皮を傷めることなく使用することが可能なパーマネントウェーブ剤に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に、パーマネントウェーブは2液を混合することで行われる。最初にチオグリコール酸や、システインまたはその塩類を主成分とする還元剤により、毛髪中のシステインジスルフィド結合を切断する。続いて、過酸化水素、臭素酸ナトリウム等の酸化剤を使用して還元剤を中和させ、システインジスルフィド結合を修復する。

## 【0003】

チオグリコール酸等の還元剤を繰り返して使用すると毛髪を損傷することがある。そこで、特許文献1及び特許文献2において、毛髪の損傷を防止するパーマネントウェーブ剤が提案されている。

## 【0004】

特許文献1は、還元剤に、2-メチル-1, 3-プロパンジオール0.1〜15重量%を混合することで、皮膚刺激や毛髪の損傷を防止できるとしている。

## 【0005】

特許文献2は、還元剤として1, 3-プロパンジオールモノチオグリコレートを他の還元剤と混合するものである。特許文献2によると、毛髪に損傷を与えないpH値で作用し、皮膚に対する影響が小さくなるというものである。

## 【0006】

一方、当発明者は、皮膚細胞を活性化し、皮膚細胞の細胞機能低下による諸疾患を改善するものとして、皮膚細胞間質液と同様な環境を皮膚表面に作り出し、電解質バランス、浸透圧バランスを応用することで、皮膚の表面からも障害細胞の正常化を促進する水性皮膚及び毛髪化粧料を発明している（特許文献3）。この水性皮膚及び毛髪化粧料にあっては、シミ、赤ら顔の場合は皮下細胞を刺激、分裂させ、治療に導びき、また、頭皮、ワキガ等に対しては浸透圧作用により毛母細胞を刺激し、発毛及び脱臭作用を促進させる効果が見られている。

## 【0007】

更に、当発明者は、口腔や鼻粘膜用の外用剤として使用しても副作用の虞が全く無く、例えば、口内炎や花粉症などといった、より広範囲な細胞レベルにおける諸疾患にも適用することが可能な細胞活性促進外用剤を発明している（特許文献4）。

## 【0008】

## 【特許文献1】

特開2002-220326号公報

## 【特許文献2】

特開平8-291031号公報

## 【特許文献3】

特許第1597430号公報

## 【特許文献4】

特許第2681527号公報

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、特許文献1及び特許文献2に記載されたパーマメントウェーブ剤では、皮膚刺激や毛髪損傷を少なくすることは可能でも、毛母細胞を活性化して頭髮や頭皮を積極的に保護するパーマメントウェーブ剤ではなかった。

## 【0010】

一方、特許文献3及び特許文献4に記載された成分は、浸透圧作用により毛母細胞を刺激するもので、口腔や鼻粘膜用の外用剤として使用しても副作用の虞が全く無い成分である。

## 【0011】

そこで本発明は、特許文献3及び特許文献4に記載された成分をさらに改良し、毛母細胞を活性化すると共に、毛髪や頭皮を傷めることなく使用することが可能なパーマメントウェーブ剤の提供を目的とする。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成すべく本発明の第1の手段は、還元剤としてチオグリコール酸又はシステイン又はこれらの塩類を主成分として単独または他の還元剤と混合して含有するパーマメントウェーブ剤において、キシログルカン、ラミラン、クレチン等のいずれか又は全てを添加した多糖類水溶液を配合することにある。

## 【0013】

また、前記パーマメントウェーブ剤に、ベクチン、デキストラン、ブドウ糖、プルラン、レンチナン、サイクロデキストリン、トレハロースのいずれか又は全てを添加する。

## 【0014】

さらに、前記パーマメントウェーブ剤に、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウムのいずれか又は全てを添加することを課題解消のための手段とする。

## 【0015】

人間の皮膚における病変である炎症、色素沈着、脱毛症等の各種症状の原因は、紫外線、化学物質等の種々の因子が関連したものとなっており、その細胞レベルでの変化が限られているその根本は、細胞内小器官の一つであるミトコンドリアの膜や細胞膜の障害によるものである。つまり、ミトコンドリアの膜の障害によって細胞内呼吸の障害が生じ、これによって、細胞の活動源たるATP（アデノシン三リン酸）の産生が低下する。このようなATPの不足によって細胞膜の能動輸送の機能が低下し、細胞と間質液との間において物質の輸送能力の低下が起る。すると、細胞内におけるグルコース等の栄養物質の不足を生じさせ、ひいてはATPの酸性の低下につながるという悪循環をなすものである。

## 【0016】

以上のような細胞レベルでの変化を生じさせる原因は多様なものがあり、特に、毛母細胞においては、浸透圧作用で細胞間質液を引き上げることで、疾患部分の細胞を活性化することができる。更に、キシログルカンと、ラミランと、クレチンとを添加することにより、頭皮の毛母細胞組織の免疫力や治療力を高めることが可能になると考えられる。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

本発明パーマメントウェーブ剤は、還元剤としてチオグリコール酸を単独または他の還元剤と混合する全てのパーマメントウェーブ剤に適用する。また、次に分類されたパーマメントウェーブ剤に適用することも可能である。すなわち、コールド二浴式パーマントウ

エーブ剤、加温二浴式パーマネントウェーブ剤、コールド一浴式パーマネントウェーブ剤、第1剤用時調整発熱式パーマネントウェーブ剤、コールド二浴式縮毛矯正剤、加温二浴式縮毛矯正剤、高圧整髪用アイロンを使用するコールド二浴式縮毛矯正剤、高圧整髪用アイロンを使用する加温二浴式縮毛矯正剤である。

【0018】

本発明は、このような従来から使用されているパーマネントウェーブ剤に、キシログルカン、ラミラン、クレステンのいずれか又は全てを添加した多糖類水溶液を混合したものである。

【0019】

また、前記パーマネントウェーブ剤に、ベクチン、デキストラン、ブドウ糖、プルラン、レンチナン、サイクロデキストリン、トレハロースのいずれか又は全てを添加してもよく、さらに、前記パーマネントウェーブ剤に、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウムのいずれか又は全てを添加することも能である。

【0020】

前記成分を添加した多糖類水溶液を、パーマネントウェーブ剤に対し、全体の重量比で、0.1～30%混合する。この多糖類水溶液の混合率は、パーマネントウェーブ剤の前記分類別に応じて任意に変更するものである。

【0021】

一方、多糖類水溶液に添加する成分は、多糖類を溶解する水溶液の全体の重量比で、1～50%のキシログルカンと、1～50%のラミランと、1～50%のクレステンとを添加するものである。

【0022】

キシログルカンは、伸長・肥大している植物細胞の壁（一次壁）に普遍的に存在する構成成分である。植物種特異性は、キシロース残基にガラクトースまたはアスコルビルガラクトースが結合することによって生じる。このガラクトース残基及びアスコルビルガラクトース残基が結合できるが、これら分岐糖鎖の機能は分かっていない。植物細胞の成長は、細胞の持っている浸透圧に由来する吸水現象によって生じ、吸水力は、細胞壁のゆるみによる膨圧の減少によって生じる。この細胞壁のゆるみは、未だ解明されていないが、細胞伸長は常にキシログルカンの分解と可溶化を伴って生じており、細胞の生理活性をつかさどる多糖類のひとつとして注目されている。

【0023】

ラミランは、炭水化物の一種でβグルカンのラミランとして分類される。椎茸をはじめとした茸類や昆布などの海藻類に含まれるもので、免疫力を高める効果がある。

【0024】

クレステンは、ヒト癌細胞のHLAクラスI抗原の発現を増強する免疫治療薬品として使用されるもので、かわらたけ菌糸体より抽出される。このクレステンは、胃癌、結腸・直腸癌、小細胞肺癌等の腫瘍性疾患に免疫治療作用が認められている。

【0025】

発明者は、数多くの多糖類の中から、外用剤に適した成分を研究した結果、これらのキシログルカン、ラミラン、クレステンを組合せることで、口腔や鼻粘膜等の細胞組織の免疫力や治癒力を高める外用剤を調製したものである。そして、この免疫力や治癒力は、パーマネントウェーブ剤によって生じる頭皮の皮膚障害や、頭髮のダメージを治癒する効果があることを発見したものである。

【0026】

これらの多糖類を溶解した水溶液中には、予め、水溶液全体の重量比で、1～50%のベクチンと、1～30%のデキストランと、1～30%のブドウ糖と、1～30%のレンチナンと、1～50%のトレハロースとを含有せしめてある。

【0027】

ベクチンは、植物の細胞壁の構成成分としてセルロース等、他の成分と結合することで植物細胞をつなぎ合わせる働きをしている。ゲル化作用を持つ成分であり、本発明外用剤の

添加剤として好適である。

【0028】

また、多糖類を溶解した水溶液中に、塩化ナトリウムと、塩化カルシウムと、塩化カリウムとを添加している。塩化ナトリウムの配合量は、皮膚に対する浸透圧バランス、電解質バランスの有効性、すなわち、皮膚細胞を活性化できるよう、全体の重量比で0.1～1%とし、同様に、塩化カルシウムと、塩化カリウムにおいても0.1～1%の各成分を水相成分に溶解する。

【0029】

【実施例】

次に、本発明の多糖類水溶液を混合するパーマメントウェーブ剤の処方方を具体的に説明する。尚、実施例は、パーマメントウェーブ剤の一例にすぎず、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0030】

まず、本発明のパーマメントウェーブ剤に混合する多糖類水溶液を具体的に説明する。

【0031】

—多糖類水溶液1—

デキストラン	18.0
ブドウ糖	10.0
サイクロデキストリン	2.0
トレハロース	3.0
プルラン	7.0
レンチナン	7.0
ラミナラン	2.0
クレスチン	1.0
ペクチン	3.0
キシログルカン	1.0
塩化ナトリウム	0.9
塩化カルシウム	0.3
塩化カリウム	0.3
精製水	44.5
計	重量(%) 100.0

【0032】

水相成分(精製水)は、純水のみで製造する。そして、これらの各成分と水相成分との混合に際しては、各成分の溶解を完全にするために、50～100℃の温度で実施する。

【0033】

更に、別の混合比からなる多糖類水溶液を調合した。

【0034】

—多糖類水溶液2—

デキストラン	4.0
ブドウ糖	3.0
サイクロデキストリン	2.0
トレハロース	3.0
プルラン	3.0
レンチナン	3.0
ラミナラン	2.0
クレスチン	1.0
ペクチン	3.0
キシログルカン	50.0
塩化ナトリウム	0.4
塩化カルシウム	0.3

塩化カリウム	0.3
精製水	25.0
計	重量 (%) 100.0

【0035】

この結果、処方例2以上にキシログルカンの濃度を上げると、溶解後分離するようになり不適当である。また、キシログルカンの他、ラミナラン、クレステチンのいずれにおいても有効性が認められるのは少なくとも夫々1%以上の濃度が必要であり、また夫々の濃度が50%以内の範囲とする。

【0036】

次に、多糖類水溶液1で処方した成分を、次のパーマメントウェーブ剤（コールド二浴式）に混合して第1剤とする。

**（実施例1）**

	(重量%)
多糖類水溶液	28.00
チオグリコール酸アンモニウム塩液 (50%)	18.42
モノエタノールアミン	1.70
アンモニア水試薬特級 (28%) -PH9.1に調整	1.00
炭酸水素アンモニウム	0.50
エデト酸四ナトリウム	0.10
香料	0.30
精製水	バランス
合 計	100.00

【0037】

パーマメントウェーブ剤の第2剤の処方は次のとおりである。

	(重量%)
臭素酸ナトリウム	7.0
リン酸塩系緩衝剤 (PH6.5)	適 量
安息香酸ナトリウム	0.1
精製水	バランス
合 計	100.0

【0038】

実施例1の第1剤を使用してドライヤー（約40℃）で20分間処理後、室温下（約22℃）で第2剤を使用し、15分間毛髪処理を行った。

【0039】

比較例として、前記第1剤の多糖類水溶液を精製水に代えたもので同じ処理を行った。

【0040】

サンプルとして、処理前の毛髪と処理後の毛髪とを採取し、それぞれの毛母細胞の状態を確認した。この結果、本発明パーマメントウェーブ剤を使用したサンプルでは、処理前と処理後とにおいて、ほとんど同じ状態であった。一方、従来のパーマメントウェーブ剤を使用したサンプルでは、処理後の毛母細胞が処理前の状態に比べて萎縮していることが判明した。

【0041】

次に、前記多糖類水溶液2で処方した成分を、次のパーマメントウェーブ剤（加温二浴式

)に混合して第1剤とする。

(実施例2)

(重量%)

多糖類水溶液	30.00
塩酸DLシステイン1水和物	6.00
チオグリコール酸アンモニウム塩液 (50%)	2.00
モノエタノールアミン	3.80
アンモニア水試薬特級 (28%) PH9.2に調整	2.20
L-アルギニン	0.10
エデト酸四ナトリウム	0.10
香料	0.50
精製水	バランス
合 計	100.00

【0042】

パーマメントウェーブ剤の第2剤の処方は次のとおりである。

	(重量%)
臭素酸ナトリウム	7.0
リン酸塩系緩衝剤 (PH6.5)	適量
安息香酸ナトリウム	0.1
精製水	バランス
合 計	100.0

【0043】

実施例2の第1剤を使用してドライヤー (約40℃) で20分間処理後、室温下 (約22℃) で第2剤を使用し、15分間毛髪処理を行った。

【0044】

比較例として、実施例2における第1剤の多糖類水溶液を精製水に代えたもので同じ処理を行った。

【0045】

サンプルとして、処理前の毛髪と処理後の毛髪とを採取し、それぞれの毛母細胞の状態を確認した。この結果、本発明パーマメントウェーブ剤を使用したサンプルでは、処理前と処理後において、ほとんど同じ状態であった。また、サンプルによっては、処理後の毛母細胞が活性化しているものも見られる。これは、本発明パーマメントウェーブ剤が、より積極的に治癒効果を表したものである。一方、従来のパーマメントウェーブ剤を使用したサンプルでは、処理後の毛母細胞が処理前の状態に比べて萎縮していることが判明した。

【0046】

【発明の効果】

本発明によると、還元剤としてチオグリコール酸又はシステイン又はこれらの塩類を主成分として単独または他の還元剤と混合して含有するパーマメントウェーブ剤において、キシロリカルカン、ラミラン、クレスチンのいずれか又は全てを添加した多糖類水溶液を混合することにより、毛母細胞を活性化することで、毛髪や頭皮を傷めることなく使用することが可能になる。

【0047】

また、細胞組織の免疫力や治癒力を高めながら皮膚細胞間質液と同様な環境を作り出すことができるので、ミトコンドリアの膜の障害によって生じる、細胞内呼吸の阻害や、細胞の活動源たるATP（アデノシン三リン酸）の産生の低下を防止することができ、電解質バランス、浸透圧バランスを保ち、皮膚細胞や粘膜細胞の表層からも障害細胞の正常化を促進することが可能になる。この結果、既に傷んだ毛髪や頭皮を治癒する効果もある。